

# Die Actinometrie

oder

In R.P.S.  
Catalogue

## die Photometrie der chemisch-wirksamen Strahlen

für

Chemiker, Physiker, Optiker, Instrumenten-Fabrikanten, Photographen,

in ihrer Entwicklung bis zur Gegenwart.

Zusammengestellt von

**G. Pizzighelli,**

k. k. Hauptmann der Geniewaffe.

Mit 44 Tabellen und 150 Illustrationen in Holzschnitt und Photo-Zinkotypie.

**Wien und Leipzig.**

Verlag der Photographischen Correspondenz.

(Dr. E. Hornig.)



## Berichtigungen.

pag. 82, v. o. Z. 2, lies Unterbrechungszeiten statt Uterbrechungszeiten.

pag. 115, v. o. Z. 10, lies Flüssigkeiten statt Platten.

pag. 126, Fig. 92, der obere Theil sollte umgekehrt sein.

pag. 133, v. o. Z. 28, lies  $\frac{W}{h} = 0.000923 +$  statt  $\frac{W}{h} = 0.000983 +$ .

pag. 74, Tabelle XXI, letzte Columnne, lies Verhältniss statt Verballicht.



## Einleitende Bemerkungen.

Bei allen Methoden, welche bis auf die Gegenwart zur Messung der chemischen Intensität des Lichtes erdacht wurden, kann nur von relativen Messungen die Rede sein. Absolute Messungen in einem allgemein vergleichbaren Masse sind vorläufig nicht möglich, indem wir keine Masseinheit besitzen, welche als „normal“ allgemeine Anerkennung gefunden hätte.

Nachdem die Instrumente, welche als „Photometer“ oder „Actinometer“ zur Messung oder Beurtheilung der chemischen Lichtintensität construirt wurden, auf die Verwendung der verschiedensten Substanzen basiren, deren Veränderungen im Lichte sich durch Erscheinungen (wie Farbenveränderung, Gasentwicklung, Erregung elektrischer Ströme etc.) kundgeben, welche schlechterdings nicht miteinander vergleichbar sind, so kann als Masseinheit zur Beurtheilung dieser Veränderungen nur eine Lichtquelle benützt werden, welche zu jeder Zeit und an jedem Orte der Erdoberfläche von absolut gleicher chemischer Intensität beschafft werden kann.

Von allen anderen Masseinheiten, welche bei der einen oder anderen Methode in Anwendung gebracht wurden (wie z. B. die Normalfarbe Bunsen's und Roscoe's, welche nur zum Vergleiche von im Lichte gefärbtem Chlorsilberpapiere mit derselben diene), müsste abgesehen werden, indem dieselben nur für jene Methoden speciell, nicht aber für andere verwendbar sind.

Eine constante Lichtquelle hingegen eignet sich nicht nur für alle Methoden, sondern sie gestattet auch unter Umständen, die Ergebnisse, welche bei den verschiedenen Methoden erhalten werden, miteinander zu vergleichen, natürlich nur unter der Voraussetzung, dass die angewendeten Photometersubstanzen für ein und denselben Theil des Spectrums empfindlich sind.

Ist letztere Bedingung nicht erfüllt, so können, meiner Ansicht nach, die mit verschiedenen Photometern erhaltenen Resultate gar nicht miteinander verglichen werden.

Ueberhaupt scheint es mir, dass bei photochemischen Massbestimmungen nicht von einer Messung der chemischen Lichtstärke im Allgemeinen, sondern nur von der Messung der Intensität jener farbigen Bestandtheile des Lichtes, welche gerade auf die benützte Photometersubstanz hauptsächlich wirken, die Rede sein kann. Das Bedürfniss nach Instrumenten zur Messung oder zur Beurtheilung der chemischen Intensität des Lichtes machte sich hauptsächlich nach Erfindung und Ausbreitung der Photographie geltend. Viele der bei derselben angewendeten Processe sind überhaupt ohne Zuhilfenahme derartiger Instrumente gar nicht ausführbar; bei anderen können derartige Instrumente die mangelnde Erfahrung in Beurtheilung der Lichtverhältnisse ersetzen.



## I. Normal-Lichtquellen.

Die einfachste und auch am leichtesten zu beschaffende Lichtquelle, welche als Normal-Lichtquelle zu photochemischen Massbestimmungen in Vorschlag gebracht wurde, ist die schon in der optischen Photometrie benützte „Normalkerze“<sup>1)</sup>. Dieselbe soll in gleichen Zeiten gleiche Mengen Brennstoff consumiren, daher eine constante Leuchtkraft besitzen. Vielfältige Versuche und insbesondere jene von Schwendler<sup>2)</sup> und Bowditch<sup>3)</sup> haben jedoch ergeben, dass in der Leuchtkraft verschiedener, aus demselben Materiale erzeugten Normalkerzen, Variationen bis zu 50 % vorkommen. Diese Variationen werden durch verschiedene Factoren bedingt, unter denen hauptsächlich der Aufbewahrungsort der Kerzen, die Zeit, welche seit der Erzeugung derselben verstrichen ist, und endlich die Temperatur des Raumes, worin der Versuch ausgeführt wird, den meisten Einfluss ausüben.

Eine Verwendung der „Normalkerze“ als Normal-Lichtquelle zu photochemischen Massbestimmungen erscheint aus diesem Grunde nicht räthlich.

Eine andere Lichtquelle, welche in Betracht gezogen wurde, ist die Flamme des Steinkohlengases, obwohl auch diese nicht jene Eigenschaften besitzt, welche sie zur Normal-Lichtquelle geeignet machen würden. Es ist, ein geregelter Fabriksbetrieb vorausgesetzt, wohl denkbar, die Zusammensetzung des Leuchtgases so zu regeln, dass bedeutende Schwankungen, welche erhebliche Ungleichheiten in der chemischen Lichtstärke der Flammen herbeiführen könnten, vermieden werden. Dies ist aber nur an einem und demselben Orte und nur insoweit möglich, als zur Gaserzeugung dasselbe Material verwendet und derselbe Fabricationsmodus eingehalten wird.

Es wird daher wohl zulässig sein, die Leuchtgasflamme während einer kurzen Beobachtungsperiode als constant anzusehen und zu photochemischen Massbestimmungen zu verwenden; als Normal-Lichtquelle kann aber dieselbe nicht in Betracht kommen, indem Leuchtgas nicht überall zu beschaffen ist, und wo es zu beschaffen ist, an jedem Orte eine andere Zusammensetzung zeigen dürfte; ferner, weil es überhaupt schwer ist, es in grösserer Menge in vollkommener Reinheit zu erhalten und weil es während der Verbrennung complicirte Zersetzungserscheinungen zeigt. In ausgedehnterem Masse wurde die Leuchtgasflamme zu photochemischen Massbestimmungen zuerst von Bunsen und Roscoe<sup>4)</sup> (1857), und zwar bei Prüfung ihres Chlorknallgas-Photometers verwendet.

<sup>1)</sup> Die Normalkerze wurde durch einen Act des englischen Parlamentes, wie folgt, normirt: Dem Gewichte nach sollen auf ein englisches Pfund sechs Kerzen kommen; jede Kerze hat per Stunde 120 grn zu verbrauchen. — Als Material zur Erzeugung derselben hat raffinirter Wallrath mit einem geringen Zusatz von Wachs gewählt zu werden.

<sup>2)</sup> Philosoph. Magazin 1880.

<sup>3)</sup> „The Analysis, Purification etc. of Coal Gas.“

<sup>4)</sup> Poggendorff. Ann. f. Phys. u. Chem. Bd. 100, p. 60.



Zur Erzeugung der Flamme benützten sie einen Scott'schen Brenner, dessen gläserner Schornstein mit einer aufgezätzten Millimeter-Eintheilung versehen war, an der die Flamme, zur Vermeidung der Parallaxe, mit einem Kathetometerfernrohr auf gleicher Höhe eingestellt erhalten wurde.

Um sich von dem Einflusse der Flammendimensionen unabhängig zu machen, blendeten sie den grössten Theil des Lichtes durch einen Schirm ab und benützten nur einen Ausschnitt des am hellsten leuchtenden Flammenmantels als Lichtquelle. Um aber auch die Lichtstärke so viel als möglich constant zu erhalten, ermittelten sie diejenige Höhe der Flamme, bei welcher die grössten Unterschiede in den Flammendimensionen den kleinsten Unterschieden in der Lichtstärke der chemischen Strahlen entsprechen.

Aus einer Reihe von Untersuchungen ergab sich, dass bei einer Flammenhöhe von 95 mm bis 110 mm Aenderungen in der Höhe des Flammenkörpers den kleinsten Aenderungen in der Intensität der chemischen Strahlen entsprachen<sup>1)</sup>. Sie wendeten daher bei allen Versuchen, zu denen sie sich des Scott'schen Brenners bedienten, stets eine Flamme von ungefähr 100 mm Höhe an.

Das benützte Leuchtgas zeigte sich als von genügend constanter Zusammensetzung, wie dies Bunsen und Roscoe aus der grossen Uebereinstimmung ihrer zu verschiedenen Zeitperioden ausgeführten Experimente zu constatiren in der Lage waren.

Obwohl die Flamme des vorerwähnten Brenners für viele photochemische Massbestimmungen genügend constant war, so erschien es den genannten Forschern von besonderer Wichtigkeit, eine Lichtquelle von noch grösserer Unveränderlichkeit zu besitzen. Die zur Lösung dieser Frage angestellten Versuche<sup>2)</sup> führten Bunsen und Roscoe auf die Construction des Kastenbrenners, bei welchem das Gas unter einem Drucke von nicht mehr als 1.0—0.5 mm Wasserhöhe ausströmt und die Flamme durch den Kasten vor Einflüssen eines unregelmässigen Luftzuges geschützt bleibt.

Der Kastenbrenner hatte die in nebenstehender Figur 1 dargestellte Einrichtung:  $A_1$  ist ein inwendig geschwärzter Kasten, dessen Boden zur Herstellung des freien Luftintrittes siebartig durchlöchert ist und dessen vordere Wand  $A_1$  aus einem Schieber besteht, in dessen Mittelpunkt ein durch zwei parallele Spiegelplatten geschlossenes mit Wasser gefülltes Gefäss  $a$  eingesetzt ist. Dasselbe dient zur besseren Abhaltung der von der Flamme  $l$  ausgehenden strahlenden Wärme. Das Leuchtgas, welches diese Flamme speist, wird durch das zur Gasleitung dienende Rohr  $b$  in den kleinen Windkasten  $c$  geführt und strömt aus dem auf den Windkasten aufgesetzten Platinbrenner, unter einem Drucke von 0.5—1 mm Wasserhöhe aus, die sich an dem kleinen Manometer  $g$  beobachten lässt; es ist eine als Massstab dienende, unbeweglich an dem Windkasten  $c$  befestigte, mit Millimetertheilung versehene Glasröhre,

<sup>1)</sup> Diese Aenderungen betragen circa  $\frac{1}{10}$  der chemischen Lichtintensität; da Bunsen und Roscoe in der Lage waren, die Flamme bis auf 6 mm genau eingestellt zu erhalten, reducirte sich der mögliche Beobachtungsfehler auf 4%.

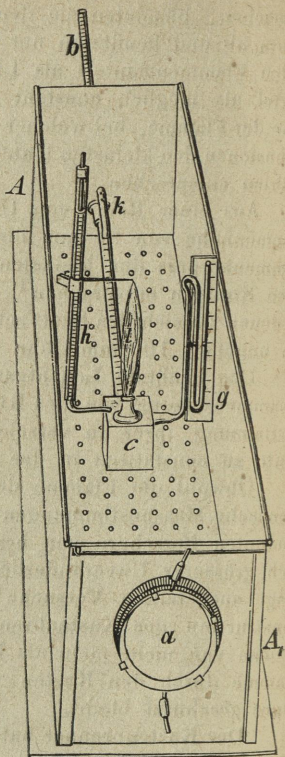
<sup>2)</sup> Poggendorff. Ann. f. Phys. u. Chem. Bd. 100, p. 79.



an der eine leicht verschiebbare, mit horizontal auslaufender Platinspitze versehene Hülse sich befindet. Sie dient dazu, die Längendimension der Flamme zu messen und ihre Spitze auf eine bestimmte Höhe einzustellen.

Mittelst eines Quetschhahnes, der vor dem Zuleitungsrohre  $b$  eingeschaltet ist, lässt sich diese Einstellung sehr leicht und auf das Schärfste bewerkstelligen. Um die Flamme  $l$  in eine beliebige, genau gemessene Entfernung vom Photometer einstellen zu können, ist die das Gas zuführende Glasröhre  $b$ , welche auf ihrer ganzen Länge eine geätzte Millimetereinteilung trägt, in eine Hülse  $k$  verschiebbar. Hat man die Entfernung eines beliebigen Theilstriches der Röhre  $b$  vom Photometer ein- für allemal bestimmt, so erhält man die jener andern Einstellung entsprechende Entfernung durch eine einfache Ablesung an der Scala der Röhre  $b$ . Bei dem Gebrauche wird der Kasten so weit bedeckt, dass nur über der Flammenspitze ein ungefähr 5 mm breiter Raum offen bleibt. Die in dieser Vorrichtung erzeugte Flamme erscheint, durch das kleine Loch  $a$  der Kapsel des Schirmes (s. folgende Fig. 5) betrachtet, auf das schönste in ihren Contouren begrenzt und in ihren Dimensionen so unveränderlich, dass sie einem leuchtenden festen Körper gleicht. In der Folge (1859) haben Bunsen und Roscoe die Bedingungen, unter denen ein gegebenes Gasvolumen mit einer möglichst unveränderlichen Lichtentwicklung verbrennt noch genauer untersucht <sup>1)</sup>. Als Lichtquelle wählten sie die Flamme des Kohlenoxydgases, weil selbes ohne Ausscheidung von Kohle oder anderen Zersetzungsproducten nur zu einem einzigen Verbrennungsproducte, nämlich zu Kohlensäure verbrennt, und weil es sich nebst den bedeutenden photochemischen Wirkungen seiner Flamme noch durch die Leichtigkeit, mit der es in völliger Reinheit aus ameisensauren Salzen erhalten werden kann, besonders auszeichnet <sup>2)</sup>.

Fig. 1.



<sup>1)</sup> Poggendorff. Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 108, p. 193.

<sup>2)</sup> Das aus reinem ameisensauren Natron mit Schwefelsäure bereitete und mit Kalilauge gewaschene Kohlenoxydgas befand sich unter constantem Wasserdruck in einem grossen calibrirten Gasometer, an dessen Theilung die ausgeströmte Gasmenge abgelesen werden konnte und welches mit einer Manometer-Vorrichtung und einem Thermometer versehen war, um Druck und Temperatur des eingeschlossenen Gases beobachten zu können.



Im Kastenbrenner bewegte sich der Gasstrom durch den Brenner mit einer Geschwindigkeit von 129.9 mm in der Secunde. Die treibende Druckdifferenz, welche dieser Geschwindigkeit zu Grunde liegt, entspricht einer Wassersäule von 0.001 mm. Die Flammen, welche bei so geringer Druckdifferenz des ausströmenden Gases aus Brenneröffnungen von mehreren Millimetern Durchmesser im Kastenapparate verbrennen, besitzen die Gestalt eines sehr stumpfen Kegels und brennen mit einer Unveränderlichkeit, die nichts zu wünschen übrig lässt.

Bei der Kohlenoxydflamme fand die Ausströmung aus einer scharf-randigen, 7 mm im Durchmesser haltenden Oeffnung eines Platinbrenners statt; als normale Ausströmungsgeschwindigkeit nahmen Bunsen und Roscoe jene an, bei welcher in einer Secunde 5 ccm Gas von 0° C. und 760 mm Quecksilberdruck die Brenneröffnung passirten. Da es praktisch nicht ausführbar war, den Gaszufluss den oben angegebenen Verhältnissen entsprechend zu reguliren, so war es nöthig die Function zu ermitteln, nach welcher die Helligkeit der Flamme vom Gaszuflusse abhängt. Aus einer Reihe photochemischer Messungen mittelst des Knallgas-Photometers ergab sich das Abhängigkeitsgesetz zwischen dem Gaszufluss ( $g$ ) und der Wirkung ( $w$ ) für die Dauer einer Minute in Scalentheilen des Photometers ausgedrückt durch die Gleichung:

$$w = 21.34 [1 - 0.3453 (5 - g)].$$

Aus dieser Formel lässt sich leicht aus der beobachteten Wirkung einer Kohlenoxydflamme, bei welcher  $g$  einen beliebigen Werth zwischen 3 und 6 hat, die Wirkung berechnen, welche unter übrigens gleichen Umständen eine Flamme geben würde, für die  $g = 5$  wäre.

Diese Flamme, also eine in atmosphärischer Luft im Kastenapparate verbrennende Kohlenoxydflamme, die aus einer kreisrunden 7 mm im Durchmesser haltenden Oeffnung eines Platinbrenners brennt und deren durch eine verschwindend kleine Druckdifferenz bewegter Gaszufluss 5 ccm von 0° C. und 760 mm Quecksilberdruck in der Secunde beträgt, nahmen Bunsen und Roscoe als Normalflamme an. Mittelst dieser Normalflamme lassen sich nach Bunsen und Roscoe zunächst die Angaben verschiedener Instrumente auf eine und dieselbe Lichteinheit reduciren und unter einander vergleichbar machen.

Ob die im Kastenbrenner brennende Kohlenoxydflamme ausser von Bunsen und Roscoe noch von Anderen zu photochemischen Massbestimmungen benützt wurde, ist mir nicht bekannt; jedenfalls wäre es wünschenswerth, wenn sie der Vergessenheit entzogen werden würde, besonders gegenwärtig, wo der Besitz einer Normallichtquelle mehr als je ein Bedürfniss geworden ist.

Draper <sup>1)</sup> in New-York empfahl in der „American Photogr. Society“ als Normallichtquelle das Licht, welches ein im voltaischen Bogen eingeschalteter, und auf eine bestimmte Temperatur, z. B. 2500° erhitzter Platindraht ausstrahlt. Nach Draper soll bei dieser Temperatur das Licht des glühenden Platindrahtes eine constante Intensität besitzen,

<sup>1)</sup> Phot. News, J. 1864, p. 167.



die Temperatur selbst mit absoluter Genauigkeit bestimmbar sein und auf gleichmässiger Höhe erhalten werden können.

W. Crookes<sup>1)</sup> fand jedoch, dass in der Praxis zu viele Factoren die Gleichmässigkeit der Resultate beeinflussen, und dass das Licht zu schwach sei, um es mit Erfolg verwenden zu können<sup>2)</sup>. Crookes selbst schlug (1868) als Normal-Lichtquelle die Flamme einer Lampe vor, deren Füllung aus 5 Vol. Alkohol (0·805) und 1 Vol. reinen Benzols (bei 81° C. siedend) bestehen sollte und glaubte, dass nach einer sehr detaillirten Beschreibung es überall möglich sein dürfte, Lampen von äquivalentem und unwandelbarem Werthe zu construiren. Dieselben würden die Experimentatoren in die Lage versetzen, nicht nur ihre eigenen erhaltenen Resultate untereinander, sondern auch innerhalb gewisser Grenzen ihre Resultate mit jenen anderer zu vergleichen.

Nach Crookes' Beschreibung hatte seine Lampe folgende Beschaffenheit: Eine Glaslampe von 35 ccm Inhalt, einer Halsweite von 6·5 mm, und mit einer seitwärtigen Oeffnung zum Füllen, war mit einer jener Vorrichtungen, welche in chemischen Laboratorien angewendet werden, um die Brennflüssigkeit auf constantem Niveau zu erhalten, versehen. Der Dochthälter bestand aus einem Platinrohr von 48 mm Länge und 3 mm innerem Durchmesser; der Boden desselben war durch einen flachen Platinstoppel, welcher behufs freien Eindringens der Flüssigkeit mit Löcher auf der Seite versehen wurde, abgeschlossen. 13 mm unter dem oberen Rande des Dochthalters befand sich eine kleine Platinschale von 2·6 mm Tiefe und 13 mm Durchmesser an demselben befestigt.

Diese Schale hatte einen dreifachen Zweck zu erfüllen:

1. Den Docträger in gehöriger Höhe zu erhalten;
2. die Verdunstung der Flüssigkeit und
3. das Eindringen der Feuchtigkeit zu verhindern.

Der Docht bestand aus 52 St. fein ausgezogenen Platindrähten, jeder von 0·26 mm Durchmesser und 52·8 mm Länge, welche vollkommen gestreckt und eng aneinanderliegend in den Dochthalter gesteckt wurden und 2·6 mm aus demselben hervorstanden.

Die Höhe der Flüssigkeit in der Lampe musste genügend den Boden des Dochthalters bedecken; Crookes fand, dass es am besten war, wenn die Oberfläche der Flüssigkeit 46 mm von der Spitze des Dochtes entfernt gehalten wurde.

Versuche, welche Crookes mit derlei Lampen anstellte, sollen ergeben haben, dass geringe Unterschiede in der Höhe der Flüssigkeit keinen wesentlichen Einfluss auf die Lichtstärke der Flamme ausübten; ebensowenig Einfluss sollen geringere Temperatur-Unterschiede des Versuchsraumes gehabt haben.

<sup>1)</sup> Phot. News, J. 1868, p. 369.

<sup>2)</sup> Bunsen und Roscoe machten denselben Einwand, indem sie bemerkten, dass kleine unvermeidliche Schwankungen in der Stromstärke, welche sich jeder genaueren Messung entziehen, schon die erheblichsten Verschiedenheiten in der Leuchtkraft des glühenden Leiters bedingen.



Bei einem Vergleiche mit Normalkerzen zeigten sich Variationen in der Lichtintensität; die Ursache lag wohl in der Unvollkommenheit der Normalkerzen, indem zwei Lampen, welche miteinander verglichen wurden, diese Variationen nicht zeigten.

Der Flammenkegel der Lampe war scharf begrenzt und hatte eine Höhe von 32·9 mm, wobei die Spitze der Flamme 14·8 mm von der Spitze des Doctes entfernt war. Die Lampe verbrauchte 9·93 g der Füllungsflüssigkeit per Stunde.

Crookes rieth, beim Gebrauch seiner Lampen auch den Luftdruck zu berücksichtigen und zu diesem Behufe Correctionstabellen zu ermitteln.

In neuerer Zeit <sup>1)</sup> (1881) schlug Warnerke vor, das von einer phosphorescirenden Substanz <sup>2)</sup>, nach einer Belichtung durch eine bestimmte Menge brennenden Magnesiums, im Dunkeln ausgestrahlte Licht als Normallichtquelle zu verwenden.

Zu diesem Behufe wird Calciumsulfid mit geschmolzenem Paraffin <sup>3)</sup> auf eine erwärmte horizontale Glasplatte gleichmässig aufgetragen und dann mit einer zweiten Glasplatte bedeckt; die Ränder der Platten werden dann luftdicht zusammengekittet.

Eine so bereitete Platte wird beim Gebrauche in unmittelbarster Nähe von 1 Zoll brennenden Magnesiumbandes gehalten und im leuchtenden Zustande zum Belichten des hinter einer Sensitometerplatte <sup>4)</sup> befindlichen zu untersuchenden, lichtempfindlichen Präparates verwendet.

<sup>1)</sup> Phot. News, J. 1881, p. 75. Brit. Journal of Phot. 1881, p. 13.

<sup>2)</sup> Die Kenntniss des Phänomens, dass gewisse Körper nach erhaltener Vorbelichtung im Dunkeln leuchten, datirt, bei uns wenigstens, aus dem Anfange des 17. Jahrhunderts; Becquerel war aber der erste, welcher derlei phosphorescirenden Substanzen eingehend untersuchte. Die Farbe des von dem phosphorescirenden Körper ausgestrahlten Lichtes hängt von deren chemischen und physikalischen Eigenschaften ab und wird das Leuchten hauptsächlich von den brechbareren Strahlen des Spectrums hervorgerufen.

Die Dauer des Leuchtens nach empfangenem Lichteindrücke ist bei den verschiedenen Substanzen verschieden und steht in keinem Verhältniss zur anfänglichen Stärke desselben. Die Schnelligkeit der Abnahme wächst mit der Zunahme der Temperatur und ist grösser in den ersten Secunden nach der Isolation als später. Nach Becquerel war die Intensität des Leuchtens von blauem Calciumsulfid nach der Belichtung:

Nach 0"	1·00000	nach 545"	0·006280
" 35"	0·76310	" 700"	0·004582
" 75"	0·34883	" 930"	0·003084
" 125"	0·026752	" 1110"	0·002586
" 170"	0·017899	" 1305"	0·001996
" 265"	0·011744	" 1525"	0·001730
" 420"	0·007765	" 1725"	0·001488

Aus diesen Daten ersieht man, dass die Abnahme in den ersten 30" eine bedeutende ist, dass sie aber in der Folge nur allmählig stattfindet.

<sup>3)</sup> Paraffin ist besser als Lack, da es eine vollkommen weisse, unveränderliche Fläche gibt, welches überdies besser als Lack das Präparat vor Feuchtigkeit und schädlichen Gasen schützt.

<sup>4)</sup> Die Warnerke'sche Sensitometerplatte ist nichts anderes, als eine mittelst gefärbter Gelatine auf einer Glasplatte hergestellte Scala, deren Grade von 1–25, entsprechend der Dicke der Schicht, an Durchsichtigkeit allmählig abnehmen.



Die oben angegebene Menge von Magnesium-Draht wurde von Cadett und Warnerke als genügend befunden, um die äusserste Lichtintensität bei der Normalplatte hervorzubringen, indem dieselben constatirten, dass die Verbrennung einer grösseren Menge keinen grösseren Effect hervorbrachte, ausgenommen nur bei sehr lang andauernder Verbrennung oder bei gleichzeitiger Verwendung mehrerer Magnesiumbänder. Warnerke fand auch, dass Temperaturunterschiede von  $-14$  bis  $+17^{\circ}$  C von keinem bemerkbaren Einfluss wären.

Zur Bestimmung der Abnahme an Lichtintensität, welche eine vorbelichtete phosphorescirende Platte nach und nach erleidet, liess er dieselbe durch eine Sensitometer-Scala hindurch auf eine Gelatine-Emulsionsplatte einwirken. Er fand, dass nach Verlauf von 2" nach stattgehabter Erregung durch den brennenden Magnesiumdraht die Wirkung auf Gelatineplatten sich bis Grad 20 erstreckte

nach Verlauf von	10"	"	"	18	"
"	"	"	20"	"	17
"	"	"	30"	"	17
"	"	"	60"	"	16
"	"	"	90"	"	15
"	"	"	120"	"	14
"	"	"	150"	"	12
"	"	"	300"	"	9
"	"	"	600"	"	8
"	"	"	900"	"	6

Die Abnahme war daher anfangs eine bedeutende, 300" nach der Erregung jedoch ziemlich gering. Nachdem aber nach Verlauf dieser Zeit die Leuchtkraft der phosphorescirenden Platte zu sehr abgenommen hatte, wählte er die Zeit von 60", nach deren Ablauf die leuchtenden Platten zur Belichtung lichtempfindlicher Substanzen, wie z. B. Gelatine-Emulsionsplatten zu verwenden wären.

Warnerke's Bemühungen, seinen nach obigen Principien hergestellten Lichtquellen als Normal-Lichtquellen allgemeine Anerkennung zu verschaffen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Der Hauptgrund hiefür ist in der Schwierigkeit zu suchen, selbst aus einem und demselben Materiale eine leuchtende Farbe von immer gleicher Empfindlichkeit und gleicher Kraft zu erzeugen. Diese vom Experimentator selbst anerkannte Schwierigkeit dürfte, wie mir von Fabrikanten leuchtender Farben versichert wurde, kaum zu überwinden sein.

Damit stimmen auch die Erfahrungen vieler Experimentatoren überein; so erwähnt z. B. J. Nicol<sup>1)</sup>, dass er mit aller Sorgfalt Dutzende von Versuchen machte, ohne dass es ihm gelungen wäre, aus demselben Materiale zwei völlig gleiche Proben zu erhalten. Er verglich auch die im Handel vorkommenden und mit dem patentirten „luminous paint“ überzogenen Artikel, und fand, dass jeder eine andere Empfindlichkeit und ein anderes Lichtausstrahlungsvermögen besass. Abgesehen hievon ist es noch lange nicht erwiesen, dass die selbst in einer Paraffinschicht vor atmosphärischen Einflüssen geschützten phos-

<sup>1)</sup> British Journ. of Phot., J. 1881, p. 182.



phorescirenden Substanzen ihr Vermögen, nach einer erhaltenen Vorbelichtung im Dunkeln zu leuchten, auf längere Zeit ungeschwächt behalten.

An eine Verwendung der phosphorescirenden Substanzen als Normal-Lichtquellen kann daher insolange nicht gedacht werden, als es nicht gelingt, dieselben immer und überall von gleicher Beschaffenheit zu erzeugen.

Da man zur Erregung der phosphorescirenden Farben die actinischen Strahlen so reiche Flamme des brennenden Magnesium benützte, wurde die Frage aufgeworfen, ob es denn nicht einfacher wäre, die Flamme des brennenden Magnesiumdrahtes selbst als Normal-Lichtquelle zu verwenden, indem dieser Körper leicht und in voller Reinheit zu beschaffen ist. J. Nicol<sup>1)</sup> machte sogar den Vorschlag, das Magnesium in feinst gepulverter Form mit trockenem Kaliumnitrat zu mischen, und das Licht, welches dieses Gemenge beim Verbrennen ausstrahlt, als Normal-Lichtquelle zu benützen.

Nun ist aber das Licht eines brennenden Magnesiumdrahtes nicht gleichmässig, sondern intermittirend; man würde daher bei Untersuchung eines lichtempfindlichen Präparates, selbst bei Verwendung eines Drahtes oder Bandes von festgesetztem und allgemein angenommenem Querschnitt, wenn man die Belichtungszeit berücksichtigt, nie sicher sein, immer dieselbe constante Lichtquantität zu erhalten. Es wäre entschieden besser, bei Verwendung des Lichtes eines brennenden Magnesiumdrahtes von bestimmtem, allgemein angenommenem Querschnitte als Lichteinheit nicht die Lichtquantität anzunehmen, welche während einer bestimmten Verbrennungsdauer, sondern jene, welche von einer bestimmten Gewichtsmenge des Drahtes producirt wird.

Gegen die von J. Nicol vorgeschlagene Mischung von Magnesiumdraht und Kaliumnitrat macht Dr. Wilson<sup>2)</sup> den Einwand, dass, wenn auch zugegeben werden muss, das Gemenge gebe während der Verbrennung eine Flamme von grosser Lichtintensität, es schwer fallen dürfte, dieselbe immer von constanter Stärke zu erhalten, da, selbst die vollkommenste Reinheit der Materien vorausgesetzt, mehrere nicht so leicht zu erfüllende Bedingungen, wie gleichmässige Feinheit der Partikelchen, innige Mischung derselben, Ableitung der raucherzeugenden Verbrennungsproducte etc., dieselbe beeinflussen.

Die neueste und von F. Stolze<sup>3)</sup> in Vorschlag gebrachte Normal-Lichtquelle war zuerst der elektrische Funke, welcher beim Entladen einer Leydener Flasche durch Vereinigung der beiden gebundenen entgegengesetzten Elektricitäten erzeugt wird. Die Fig. 2 zeigt die Einrichtung, welche Lane der Leydener Flasche gab:

Auf einer Unterlage *cc* steht eine verticale Säule *B*, durch deren Kopf *b* die horizontal verschiebbare metallische Stange *st* hindurchgeht. Diese Stange endigt auf der der Leydener Flasche *A* zugekehrten Seite

<sup>1)</sup> An angeführtem Orte.

<sup>2)</sup> British Journ. of Phot., J. 1881, p. 194.

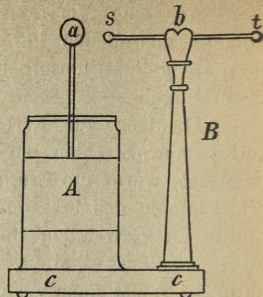
<sup>3)</sup> British Journ. of Phot., J. 1881, p. 447 u. p. 459. Phot. Wochenblatt, J. 1881, p. 77 u. p. 92.



in einen Knopf *s* und steht mit der äusseren Belegung der Flasche in leitender Verbindung.

Wird nun die Flasche auf bekannte Art geladen, so wird, sobald die in der inneren und äusseren Belegung sich ansammelnden Elektricitäten einen gewissen Grad von Spannung erreicht haben, ein Funke zwischen *s* und *a* überspringen. Dieses Ueberspringen des Funkens wird immer in demselben Zeitpunkte eintreten, wenn der Widerstand, welchen die Luft der Entladung entgegensetzt, immer derselbe bleibt. Je weniger dicht und je feuchter die Luft, desto geringer dieser Widerstand, desto geringer daher auch die Spannung. Die Spannung wird auch vergrössert oder verkleinert, je nachdem die Knöpfe *a* und *s* von einander entfernt oder einander genähert werden, indem die Dicke der dazwischenliegenden Luftschichte und mithin auch der Widerstand in demselben Verhältnisse zu- oder abnimmt.

Fig. 2.



Das Princip des Lane'schen Apparates enthält somit nach Stolze die Bedingungen, welche nothwendig sind, um durch Entladen bestimmter, genau regulirbarer Mengen Elektricität einen elektrischen Funken von immer gleicher Intensität zu erzeugen.

Um sich von den atmosphärischen Einflüssen möglichst unabhängig zu machen, schloss Stolze die zwei Köpfe *a* und *s* in einem Glasballon ein, in dessen Ausbauchung zum Trocknen der Luft Chlorkalcium gelegt wurde. Den Einfluss des wechselnden Luftdruckes glaubt Stolze für einen und denselben Ort als unwesentlich nicht in Betracht ziehen zu müssen; für verschiedene Orte liesse sich, je nach der Meereshöhe, durch Aenderung der Entfernung zwischen den Knöpfen *a* und *s*, welche an einer Scala abzulesen wäre, genau immer dieselbe Lichtintensität erzielen. Diese Scala müsste durch Experimente, bei denen der Luftdruck im Glasballon zu verändern wäre, ein- für allemal festgestellt werden.

Wie Eingangs erwähnt wurde, wollte Stolze zuerst den elektrischen Funken direct als Normal-Lichtquelle verwenden, überzeugte sich jedoch, dass verschiedene Umstände die Erzielung der grössten Genauigkeit hinderten. So z. B. schlägt der Funke beim Ueberspringen zwischen *s* und *a* nicht den geraden Weg ein, sondern wählt unregelmässige Zickzack-Linien; es wäre daher nicht möglich, genau die Entfernung zwischen Lichtquelle und der zu untersuchenden empfindlichen Substanz zu bestimmen. Aus diesem Grunde modificirte Stolze den oben beschriebenen Apparat dahin, dass er

1. zur Erreichung stärkerer Wirkungen die Lane'sche Flasche durch einen Condensator ersetzte, ähnlich jenen, welche bei Inductionsmaschinen benützt werden;

2. um die Entladung des Funkens immer unter denselben Verhältnissen, also unabhängig von der Feuchtigkeit der Luft und dem Luftdrucke zu erreichen, im Schliessungsbogen des Apparates eine Glas-



kugel einschaltete, in welcher die zwei in Knöpfe endigenden Drähte eingeschmolzen sind. Durch eine feine Röhre an der Seite der Kugel wird die Luft aus derselben ausgepumpt und bei einem bestimmten Barometerstand durch trockenen Stickstoff ersetzt; schliesslich wird das Röhren zugeschmolzen;

3. zum Leitungsbogen ein Stück feinen Platindraht einschaltete, welches in dem Moment weissglühend wird, als die Entladung stattfindet.

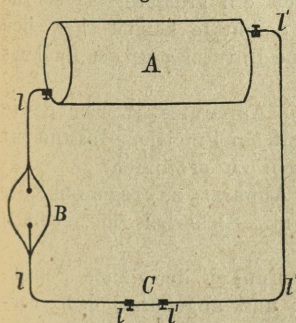
Das Licht dieses weissglühenden Platindrahtes von ein- für allemal festgesetzter Länge und festgesetztem Querschnitte schlägt nun Stolze als Normal-Lichtquelle vor. Die Erreichung constanter, überall gleicher Resultate ist nach Stolze an die Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln gebunden.

Die Apparate müssen im Allgemeinen alle vollkommen einander gleich sein; also gleiche Oberfläche der Belegungen des Condensators und gleiche Dicke der zwischen denselben befindlichen isolirenden Schichten. Ferner muss der Widerstand, welchen der ganze Apparat dem elektrischen Strome entgegenstellt, ein- für allemal bestimmt sein, was am einfachsten erreicht wird, wenn die Leitungsdrähte bei allen Apparaten aus demselben Materiale und von denselben Dimensionen gewählt werden. Es muss auch für eine gute Isolirung der Drähte Sorge getragen werden, um die Bildung eines jeden zufälligen Nebenstromes hintanzuhalten.

Die Fig. 3 stellt einen nach obigen Principien construirten Apparat schematisch dar.  $A$  ist der Condensator,  $B$  der Glasballon mit den zwei Entladungspunkten,  $ll'$  die Leitungsdrähte,  $C$  der eingeschaltete Platindraht.

Die Länge der Leitungsdrähte  $ll'$  beträgt genau 2 m, jene des Platindrahtes 3 cm, die Dicke des letzteren 0.05 mm. Der Platindraht wird zwischen zwei Klemmschrauben gestreckt gehalten und kann, wenn abgenützt, leicht durch einen neuen ersetzt werden. Der Condensator kann nach Stolze leicht auf folgende Art hergestellt werden: „Man schneidet beispielsweise drei Stück Wachstaffet von 100 cm Länge und 30 cm Breite, und zwei Stück Stanniol von 90 cm Länge und 20 cm Breite. Man legt diese so aufeinander, dass die Reihenfolge Wachstaffet - Stanniol - Wachstaffet - Stanniol - Wachstaffet entsteht, und lässt von jedem Stanniolstück an der langen Seite einen Metallstreifen so weit herausstehen, dass er über den überall 5 cm überstehenden Rand des Wachstaffets vorragt. Dann wickelt man die ganze Lage auf eine hölzerne Rolle und firnisst die Ränder gut, so dass das Stanniol innen völlig abgeschlossen ist. Das Ganze kann man noch in einer gut verlötheten Blechbüchse einschliessen, aus der nur jene beiden Metallstreifen heraussehen, die jedoch gut vom Metall der Büchse isolirt sein müssen. An diese Streifen fügt man den eigentlichen Schliessungsdraht, in welchen die Glas-

Fig. 3.



ballon einschaltete, in welcher die zwei in Knöpfe endigenden Drähte eingeschmolzen sind. Durch eine feine Röhre an der Seite der Kugel wird die Luft aus derselben ausgepumpt und bei einem bestimmten Barometerstand durch trockenen Stickstoff ersetzt; schliesslich wird das Röhren zugeschmolzen;



kugel und der Platindraht eingeschaltet werden. Es ist dann nur nöthig, den einen Metallstreifen mit dem Conductor einer Elektrisirmaschine, den anderen mit dem Erdboden in leitende Verbindung zu setzen, um den Conductor zu laden, bis der Funke überspringt.“

Nach Dr. Wächter<sup>1)</sup> kann Stolze's Vorschlag, als Normal-Lichtquelle einen dünnen Platindraht zu benützen, welcher durch den Entladungsfunken eines Conductors zur Weissgluth erhitzt wird, nicht als sehr glücklich gewählt angesehen werden.

Einerseits ist die statische Elektricität bezüglich ihrer Isolirfähigkeit bekanntlich äusserst abhängig von dem Feuchtigkeitszustande der Atmosphäre und dieser Uebelstand wird dadurch keineswegs beseitigt, dass man, wie Stolze dies thut, den Condensator sorgfältig isolirt und hermetisch verschliesst. Es müsste zu dem Zwecke vielmehr der ganze Apparat mit allen seinen Theilen unter hermetischen Verschluss gebracht werden, was wohl nicht gut thunlich ist<sup>2)</sup>.

Andererseits leidet der Stolze'sche Apparat an einer zweiten Fehlerquelle. Um stets eine gleiche Intensität des elektrischen Funkens zu erzielen, ist nämlich das Princip der Lane'schen Messflasche angewendet. Nun ist allerdings die Schlagweite (d. h. die Entfernung der beiden Kugeln in dem Glasgefässe) ein Mass für die Spannung der Elektricität, keineswegs aber ein Mass für den Wärme-Effect des Funkens. Man kann sich hievon sehr leicht überzeugen, wenn zwei gleich stark geladene Condensatoren von gleich grosser Belegung mittelst des Riess'schen Luftthermometers geprüft werden. Bei gleicher Schlagweite sind die Wärme-Effecte durchaus nicht die gleichen und sind sogar bei einem und demselben Condensator, je nach der Art der Zuführung der Elektricität (z. B. ob durch langsamere oder raschere Drehung der Scheiben der Elektrisirmaschine) veränderlich. Es ist auch nicht gleichgiltig, ob die Flasche mit positiver oder negativer Elektricität geladen wird, da, wenn z. B. bei gleicher Spannung die positive Elektricität in der inneren Belegung sich ansammelt, der Wärme-Effect ein grösserer ist als im umgekehrten Falle. Bei dem Stolze'schen Apparate kommt aber eben in dem Glühen des Platindrahtes die Wärme-Entwicklung des Funkens zur Geltung.

Als weitere Mängel des Stolze'schen Apparates, welcher, wie oben dargelegt wurde, nicht den Anspruch auf ein Präcisions-Instrument für Normal-Bestimmungen machen kann, wären zu erwähnen:

1. Dass man keine Mittel hat, den Apparat zu reguliren oder zu controliren, falls seine Wirkung, wie mit Sicherheit anzunehmen ist, sich ändert.

2. Dass durch die heftigen Entladungsfunken der dünne Platindraht sehr bald in seinem Gefüge modificirt und abgenützt, d. h. verstäubt werden wird.

<sup>1)</sup> Vorstand des physikalischen Cabinetes im k. k. technischen und administrativen Militär-Comité.

<sup>2)</sup> Dass sogar das Isoliren der Leitungsdrähte mittelst dicker Kautschuk- oder Guttaperchaschicht keine genügende Sicherheit bietet, beweist der Umstand, dass derlei Drähte, durch welche Spannungs-Elektricität fliesst, im Dunkeln leuchten, und zwar umsomehr, je grösser die Spannung ist, ein Beweis also, dass trotz isolirender Umhüllung Seiten-Ausströmungen der Elektricität stattfinden.



Schliesslich ist nicht recht einzusehen, warum Stolze sich eines so höchst unverlässlichen und ungleichmässig wirkenden Apparates, wie es die Leydener Flasche oder ein anderer Condensator ist, bedient, um das Glühen des Platindrahtes zu bewirken? In einem grossplattigen galvanischen Elemente, dessen Stromstärke mittelst einer Boussole und einem künstlichen Widerstande stets mit beliebiger Genauigkeit regulirt werden kann, ist doch ein ohne allen Vergleich sichereres Mittel gegeben, einen Platindraht mit stets gleicher Intensität zum Glühen zu bringen.

Nach Erwägung der Vor- und Nachtheile, welche die in Vorigem besprochenen Lichtquellen bezüglich ihrer Verwendung als Normal-Lichtquellen bieten, scheint die Schlussfolgerung nicht ungerechtfertigt zu sein, dass die Bunsen-Roscoe'sche, im Kastenbrenner brennende Kohlenoxydflamme den Bedingungen, welchen eine Normal-Lichtquelle genügen muss, am besten entspricht, umso mehr als sie die einzige Lichtquelle ist, welche in ausgedehntem Masse bei photochemischen Massbestimmungen Verwendung fand, und ihre Brauchbarkeit mit der jenen Forschern eigenthümlichen Gründlichkeit nachgewiesen wurde.

## II. Methoden zur Messung der chemischen Intensität des Lichtes mittelst lichtempfindlicher Gasmischungen.

Draper in New-York<sup>1)</sup> (1843) war der erste, welcher nicht ohne Erfolg versucht hat, die chemischen Wirkungen des Lichtes auf ein vergleichbares Mass zurückzuführen. Obgleich das von ihm zu diesem Zwecke benützte Instrument, welches er Tithonometer<sup>2)</sup> nannte, unter sich vergleichbare Messungen nur auf die Dauer weniger Minuten zuließ, so gelang es ihm doch, einige der wichtigsten Beziehungen der chemischen Strahlen richtig zu erkennen. Er wandte zu seinen Versuchen elektrolytisch erzeugtes Wasserstoffgas an, welches er über chlorhaltiger Salzsäure auffing und zu welchem er so viel durch Diffusion aus der chlorhaltigen Flüssigkeit abgeschiedenes oder durch Elektrolyse entwickeltes Chlor hinzutreten liess, dass das Gemisch nahezu aus gleichen Volumen beider Gase bestand und bei der Belichtung fast vollständig verschwand.

Die an einer Scala abgelesene Volumsverminderung, welche ein solches Gemisch bei der Bestrahlung in Folge der Bildung von Salzsäure erlitt, zeigte sich innerhalb kurzer Zeitintervalle der Lichtstärke proportional und wurde als photochemisches Mass benützt.

Bunsen und Roscoe<sup>3)</sup> (1856—1859) verwendeten zu ihren photochemischen Untersuchungen ebenfalls Chlorknallgas, mussten jedoch auf die von Draper eingeschlagene Beobachtungsmethode verzichten, da sie erkannt hatten, dass Draper's Tithonometer zu genauen Messungen nicht geeignet war, und zwar aus folgenden Gründen:

<sup>1)</sup> Poggendorff. Ann. für Phys. u. Chem. Bd. 100, pag. 43.

<sup>2)</sup> Beschrieben (1843) in dem London Edinburgh and Dublin Philos. Magazine. Bd. 23, pag. 401.

<sup>3)</sup> Poggendorff. Annalen. Bd. 100, pag. 43 u. 481.



1. Weil bei demselben ein sichtbares Kennzeichen fehlte, um mit Genauigkeit den Punkt zu bestimmen, wo sich das zur Salzsäurebildung erforderliche Verhältniss zwischen den Gasen hergestellt hatte.

2. Weil bei Draper's Methode die für die Vergleichbarkeit der Massbestimmungen unerlässliche Bedingung der völlig constanten Zusammensetzung der Gasmischung nicht einmal annähernd erfüllt war.

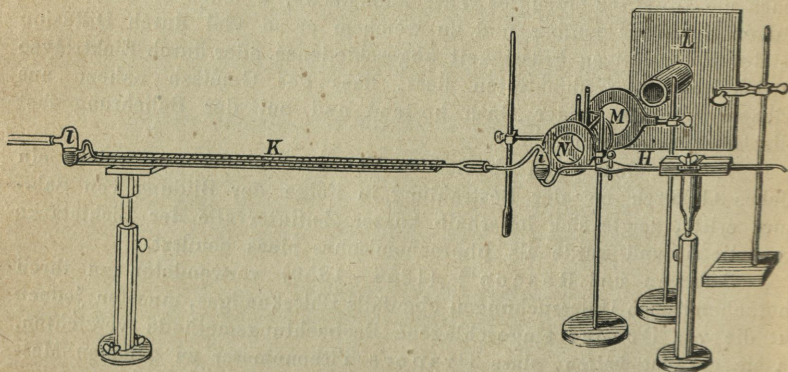
3. Weil bei Draper's Tithonometer die Flüssigkeit und das darüber befindliche Gasmisch während der Dauer der Beobachtungen Druckveränderungen erlitt, welche bewirkten, dass das Verhältniss des Chlors zum Wasserstoff sich änderte, wodurch jede Uebereinstimmung in den Angaben des Instrumentes schon nach Verlauf von wenigen Minuten aufhörte.

Bunsen und Roscoe suchten daher nach einem andern Verfahren, bei welchem jene Fehlerquellen ausgeschlossen gewesen wären; nach vielen und mühsamen Versuchen gelangten sie zur Construction des Chlorknallgasphotometers, mittelst welchen sie im Stande waren, alle störenden Einflüsse von ihren Messungen auszuschliessen und es ihnen möglich wurde, die chemischen Wirkungen des Lichtes nicht nur auf vergleichbares, sondern auch auf absolutes Mass zurückzuführen.

Die Einrichtung des Instrumentes war in der Hauptsache die folgende:

Das bauchige Insulationsgefäss *i* (Fig. 4) war mit einer langen graduirten Röhre *K* verbunden, die am andern Ende ein weites, mit Wasser gefülltes Gefäss *l* trug. Das elektrolytisch erzeugte Chlorknallgas wurde mittelst des mit einem Hahn verschlossenen Rohres *H* in das Insulationsgefäss *i* geleitet; letzteres enthielt 2—3 ccm Wasser und war, so weit das Wasser reichte, zum Schutze vor Lichteinwirkung von aussen geschwärzt.

Fig. 4.

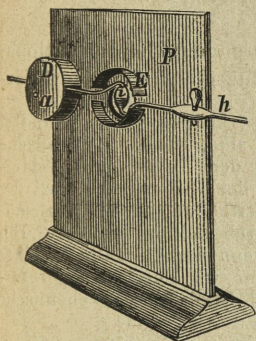


Wurde das Insulationsgefäss der Lichtwirkung ausgesetzt, so bildete sich aus dem Gasmische Salzsäure, welche vom Wasser des Insulationsgefässes absorbirt wurde; durch die hiedurch eingetretene Volumsverminderung trat das Wasser aus dem Gefässe *l* in das graduirte Rohr *K* und zwar bis zu einem der Volumsverminderung und mithin



auch der Lichtwirkung entsprechenden Theilstrich. Aus dem Wasserstande in der Röhre konnte man einen Schluss auf die chemische Lichtintensität, welche während einer bestimmten Zeit geherrscht hatte, ziehen. Um das im Insulationsgefäße befindliche Gas vor Volumsveränderungen durch äussere Erwärmung zu bewahren, die von der Lichtquelle oder dem Körper des Beobachters ausgehen konnte, bedienten sich Bunsen und Roscoe verschiedener Vorrichtungen, von denen in der Fig. 4 einige ersichtlich sind. *L* ist ein kleiner Schirm, *m* eine Convexlinse, *N* ein mit Wasser gefüllter und durch Spiegelplatten geschlossener Cylinder; *P* (Fig. 5) ist ein doppelter Metallschirm, welcher zwischen das Insulationsgefäß *i* und den Cylinder *N* eingeschaltet wurde.

Fig. 5.



Dieser Schirm hatte gegenüber dem Insulationsgefäß eine mit zwei kleinen farblosen Glimmerblättchen bedeckte Oeffnung, welche von einer innen geschwärzten Kapsel *E* umgeben war; der ebenfalls innen geschwärzte Deckel *D* schloss diese Kapsel und hatte eine feine Oeffnung *a*, welche zur Beobachtung der Lichtquelle während der Scalablesung diente.

Die Versuche wurden in einem völlig verdunkelten Zimmer, dessen Wände zu keiner Tageszeit den Sonnenstrahlen ausgesetzt waren, vorgenommen; die Belichtung des Insulationsgefäßes fand durch eine kleine Oeffnung im Fensterladen statt.

Behufs Prüfung ihres Instrumentes bezüglich seiner Verwendbarkeit zu photochemischen Massbestimmungen führten Bunsen und Roscoe eine Reihe von Versuchen aus, dessen Ergebnisse im Folgenden zusammengefasst wurden:

1. Die Ansicht Draper's, dass die Salzsäure, wie lange man auch den elektrischen Strom wirken lasse, niemals gleiche Volumen Chlor und Wasserstoff liefere, beruhte auf einem Irrthum, indem das aus Salzsäure elektrolytisch erzeugte Chlorknallgas nicht nur ganz genau aus gleichen Volumen Wasserstoff und Chlor besteht, sondern auch von Sauerstoff und allen Chloroxydationsstufen, welche bei der Elektrolyse durch secundäre Action entstehen können, gänzlich frei ist.

2. Die chemische Wirkung auf Chlorknallgas bei vollkommen constant erhaltener Lichtstärke tritt im ersten Momente der Betrachtung nicht sogleich in ihrer vollen Stärke auf, sondern ist Anfangs verschwindend oder nahezu verschwindend klein, steigert sich dann allmählig und erreicht erst nach einer namhaften Zeit ein Maximum, auf dem sie sich constant erhält.

Diese eigenthümliche Erscheinung wurde von Bunsen und Roscoe photochemische Induction genannt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Bunsen und Roscoe sprechen sich über diese Erscheinung folgendermassen aus:

„Unter dieser Ausdrucksweise kann vernünftigerweise nichts anderes verstanden werden, als dass die Theilchen eines Körpers bald dem Zuge ihrer



3. Die Zeit der Betrachtung, welche erforderlich ist, um die ersten Wirkungen der photochemischen Induction hervorzubringen, nimmt mit wachsender Lichtstärke ab, und zwar in einem grösseren Verhältniss, als der Zunahme der Lichtstärke entspricht.

4. Die Zeit, welche vom Beginne der Induction bis zur Maximumwirkung verfliesst, nimmt mit wachsender Lichtstärke ebenfalls ab und zwar in einem viel geringeren Verhältnisse, als der Zunahme der Lichtstärke entspricht.

5. Die Zunahme der Induction schreitet in einem allmähig wachsenden Verhältnisse fort, erreicht ein Maximum und wird dann wieder langsamer.

6. Die Induction wird bei Unterbrechung der Lichtbestrahlung im Dunkeln völlig aufgehoben, bei neuerlicher Belichtung aber stellt sie sich nach demselben Gesetze wieder her, wobei letzteres viel rascher vor sich geht als ersteres<sup>1)</sup>.

7. Die in Folge der photochemischen Verbrennung im Insulationsgefässe erzeugte Wärme übt auf die Verbindungsfähigkeit des Chlor-

chemischen Kräfte folgen können, bald durch Gegenwirkungen daran gehindert werden. Diese Gegenwirkungen, welche zu beseitigen sind, wenn die chemische Vereinigung stattfinden soll, können wir uns unter dem Bilde eines Widerstandes vorstellen, ähnlich demjenigen, welcher bei der Reibung oder bei der Fortpflanzung der Elektrizität in Leitern oder bei der Vertheilung des Magnetismus in Stahl, oder bei der Fortpflanzung der Wärme durch Leitung auftritt. Ein ähnlicher Widerstand ist es, den wir überwinden, wenn wir die Bildung eines Niederschlages durch Schütteln befördern, oder wenn wir durch Temperaturerhöhung, oder durch katalytische Einflüsse, oder durch Insolation eine chemische Reaction hervorrufen.

Einem solchen Verbindungswiderstande entspricht eine Verbindungsfähigkeit, deren Grösse durch diejenige Masse eines Körpers gemessen wird, welche sich unter dem Einflusse der Einheit der Kraft in der Einheit der Zeit chemisch verbindet. Den Act, durch welchen der Verbindungswiderstand verringert und mithin der Zustand einer grösseren Verbindungsfähigkeit herbeigeführt wird, wollen wir chemische Induction nennen und dieselbe bezeichnen als photochemische, thermochemische, elektrochemische, idiochemische, je nachdem Licht, Wärme, Elektrizität oder chemische Einflüsse allein es waren, welche bei Beseitigung dieses Widerstandes sich thätig zeigten.

Die Wirkungsweise der von dem Einflusse des Verbindungswiderstandes befreiten Verwandtschaft, d. h. das Gesetz, dem diese allen störenden Einflüssen entzogene Kraft gehorcht, ist uns vollkommen unbekannt. Mit der Kenntniss desselben würde die wichtigste Aufgabe der Chemie gelöst sein.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Die Gesetze der chemischen Induction geben nach Bunsen und Roscoe den Schlüssel zur Erklärung einer räthselhaften Erscheinung, für welche man eine ganz neue Eigenschaft gewisser Lichtbestandtheile, sogenannter „Rayons-continuateurs“ annahm. Diese Erscheinung beruht auf der zuerst von Becquerel gemachten Beobachtung, dass, wenn man eine Daguerre'sche Platte oder ein empfindliches photographisches Papier, welches zur Hälfte gedeckt ist, einer gleichförmigen Bestrahlung aussetzt, die nicht hinreicht, einen unmittelbar oder durch Entwicklung darstellbaren Lichteindruck zu erzeugen, das Papier oder die Platte die Eigenschaft erlangt, wenn alle Punkte ihrer Oberfläche nun einer schwachen gleichförmigen Beleuchtung ausgesetzt werden, an den vorher insolirten Stellen sich zu schwärzen, während die vorher nicht insolirten noch unverändert bleiben. Gesah die erste kurze Insolation nicht an allen Stellen mit gleicher Lichtstärke, so erfolgt später die Schwärzung mit einer diesen Lichtstärken entsprechenden Intensität, und zwar so vollkommen, dass ein angefangenes Daguerre'sches Bild fast ebenso vollkommen ausgearbeitet wird, als ob die ursprünglichen Abstufungen des Lichtes, nicht aber ein an allen Stellen gleich starkes Licht darauf fortgewirkt hätte.



knallgases und mithin auch auf den vergleichbaren Gang des Instrumentes keinen bemerkbaren Einfluss aus.

8. Beim plötzlichen Uebergange von einer Lichtstärke in die andere treten im Gange des Instrumentes Störungen auf, welche sich jedoch nur auf die Dauer von wenigen Secunden beschränken, welche zur Herstellung einer constanten Temperatur im Insulationsgefäße erforderlich sind.

9. Die chemische Wirkung hört mit dem Abbrechen der Belichtung augenblicklich auf und findet eine nachweisbare photochemische Nachwirkung nicht statt.

10. Bei Temperaturen von 18 bis 25° C. bleiben die Angaben des Instrumentes innerhalb der Grenzen möglicher Beobachtungsfehler constant.

Bunsen und Roscoe, welche bei ihren Versuchen einer auf längere Zeit constant bleibenden Lichtquelle bedurften, welche gleichzeitig als Masseinheit bei photochemischen Massbestimmungen hätte dienen können, benutzten Anfangs eine Leuchtgasflamme aus einem Scott'schen Brenner, später eine Kohlenoxydflamme und den von ihnen construirten Kastenbrenner<sup>1)</sup>. Sie nahmen als photochemische Einheit für die chemisch wirkenden Strahlen jene Wirkung an, welche die Normalflamme bei 1 m Entfernung in einer Minute ausübt und bestimmten ein- für allemal für jedes Instrument durch einen Versuch, wie viel solcher photometrischer Einheiten ( $n$ ) einem Grade der Scala entsprachen. Wurden nun bei einem Versuche  $t$  Scalentheile abgelesen, so gab das Product  $n \times t$  den Werth der Beobachtung in einem Masse ausgedrückt, dessen Einheit jene Lichtwirkung ist, welche die Normalflamme bei 1 m Entfernung in der Minute auf normales Chlorknallgas ausübt.

Sie nannten diese Einheit eine chemische Lichteinheit und zehntausend derselben einen chemischen Lichtgrad<sup>2)</sup>.

Für manche Untersuchungen jedoch, wie z. B. für die Untersuchung der von der Sonne ausgeübten chemischen Wirkungen, zogen sie es vor, die photochemischen Effecte nicht bloß in Lichteinheiten oder Lichtgraden, sondern in absolutem Masse auszudrücken. Als solches wählten sie die Höhe einer Salzsäureschicht von 0° C. und 0.76 m Quecksilberdruck, welche über der bestrahlten Fläche erzeugt worden

Das Gesetz der photochemischen Induction, nach welchem eine gewisse Anfangswirkung nothwendig ist, damit ein bestimmter Effect erzielt werde, kommt nach Dr. Eder (Photographisches Archiv 1881, pag. 109) auch beim Bromsilber-Gelatine-Verfahren zur Geltung, sowie dies auch beim nassen Collodion-Verfahren (als Vor- und Nachbelichtung) stattfindet. Wenn beim Bromsilber-Gelatine-Verfahren die Vor- und Nachbelichtung, welche analog wirken sollte, nicht denselben Effect macht, so mag die ausserordentliche Schwierigkeit, den richtigen Grad derselben genau zu bemessen und die Wirkung durch die ganze Masse zu vertheilen, daran Schuld sein.

Durch den „Reifungsprocess“ des Bromsilbers wird bei demselben ein minimaler Reductionsprocess eingeleitet, welcher dem später einwirkenden Lichte die photochemische Reduction, welche dem Wesen nach mit der ersteren identisch ist, erleichtert, wodurch ganz schwache Lichtwirkungen zur Geltung kommen, welche sonst keine genügend starke Veränderung hätten hervorbringen können.

<sup>1)</sup> Siehe hierüber pag. 4.

<sup>2)</sup> Poggendorff Ann. für Phys. u. Chem. Bd. 108, pag. 203.



wäre, wenn das auffallende Licht eine unendlich grosse Chlorknallgas-schicht parallel durchstrahlt hätte. Diese in Metern ausgedrückte Höhe nannten sie der Kürze halber Lichtmeter<sup>1)</sup>.

Mit Hilfe des Chlorknallgasphotometers führten Bunsen und Roscoe eine Reihe von Massbestimmungen der chemischen Intensität, sowohl des zerstreuten, als auch des Sonnenlichtes durch<sup>2)</sup>; die hiebei von diesen Forschern gefundenen Gesetze mögen in Kürze hier Erwähnung finden.

### I. Chemische Wirkungen des zerstreuten Himmelslichtes.

Mittelst des Chlorknallgas-Photometers wäre es nicht möglich gewesen, die chemische Wirkung der Strahlen, welche ein Punkt der Erdoberfläche vom gesammten Himmelsgewölbe empfängt, zu messen; hiezu wäre ein Standpunkt im Freien auf einer den Horizont auf allen Seiten überragenden Höhe oder einer ausgedehnten Ebene nothwendig gewesen und hätten die Beobachtungen überdies mit einem Instrumente gemacht werden müssen, welches, von dem kleinsten Bündel ungeschwächten Sonnenlichtes getroffen, heftig explodirt wäre. Bunsen und Roscoe vermochten die Schwierigkeiten, welche den Beobachtungen von dieser Seite entgegenstanden, nur dadurch zu umgehen, dass sie die von einem gemessenen Theile des im Zenith liegenden Himmelsgewölbes auf einen Punkt der Erdoberfläche fallenden Strahlen chemisch massen und dann das Licht dieses Theiles mit dem Lichte des ganzen Himmelsgewölbes optisch verglichen, nachdem sie festgestellt hatten, dass bei ein und derselben Lichtquelle die optischen Wirkungen den chemischen proportional sind<sup>3)</sup>.

War also für eine beliebige Zenithdistanz der Sonne das Verhältniss  $l$  der optisch gemessenen Lichtmenge, welche vom gesammten Himmelsgewölbe geliefert wird, zur ebenfalls optisch gemessenen Lichtmenge, welche von einer bestimmten Kugelkreisfläche im Zenith ( $0.001$  der ganzen Himmelshemisphäre) ausgeht, bestimmt und überdies die Lichtmenge  $h$  dieser Kugelkreisfläche chemisch gemessen, so musste das Product  $h \times l$  die gesuchte chemische Gesamtwirkung des ganzen Himmelsgewölbes angeben. Die Bestimmung dieses Verhältnisses der optischen Helligkeit des Himmels wurde mittelst eines eigens zu diesem Zwecke construirten Photometers<sup>4)</sup> an einem wolkenlosen Tage (6. Juni 1858) auf dem Gipfel des 375 m über dem Meeresspiegel sich er-

<sup>1)</sup> Poggendorff Ann. für Phys. u. Chem. Bd. 108, pag. 212.

<sup>2)</sup> Poggendorff Ann. für Phys. u. Chem. Bd. 108, pag. 213.

<sup>3)</sup> Poggendorff Ann. für Phys. u. Chem. Bd. 108, pag. 206. Bunsen und Roscoe hatten dieses Gesetz aus dem Vergleiche der optischen mit der chemischen Lichtintensität von künstlichen Lichtquellen abgeleitet. Wie aber aus späteren Untersuchungen Roscoe's hervorgeht, scheint dieses Gesetz für Tageslicht nicht allgemein gültig zu sein, indem er gefunden hatte:

Dass das Verhältniss der chemischen Intensität nicht im Geringsten mit dem Verhältniss der sichtbaren (optischen) Intensität übereinstimmt, wie das Auge sie auffasst, indem die Atmosphäre eine 17.4mal grössere Einwirkung auf die chemischen, als auf die sichtbaren Strahlen ausübt, wenn die Sonne die Höhe von  $25^{\circ} 16'$  und eine 26.4mal grössere bei der Sonnenhöhe von  $12^{\circ} 3'$ . (Siehe hierüber Poggendorff Ann. für Phys. u. Chem. Bd. 128, pag. 298.)

<sup>4)</sup> Poggendorff Ann. für Phys. u. Chem. Bd. 100, pag. 216.



hebenden Gaisberges bei Heidelberg angestellt. Aus den hiebei gewonnenen Daten ergab sich, dass die Lichtmenge, welche ein Flächenelement vom gesammten Himmelsgewölbe empfängt, verglichen mit der zur Beobachtungszeit von  $\frac{1}{1000}$  des Himmelsgewölbes im Zenith auf dieselbe Flächeneinheit fallenden Lichtmenge, sich als Function der Zenithdistanz  $\varphi$  der Sonne durch die lineare Gleichung

$$l = 77.0 + 9.275 \varphi$$

mit einer den Fehlergrenzen der Beobachtungen entsprechenden Genauigkeit darstellen lässt. Die chemische Helligkeit  $h$  der  $\frac{1}{1000}$  vom ganzen Himmelsgewölbe betragenden Zenithkreisfläche mittelst des Chlorknallgas-Photometers gemessen, liess sich mit befriedigender Genauigkeit als Function der ihr zugehörigen Zenithdistanzen  $\varphi$  der Sonne durch die Gleichung:

$$h = 1182.7 - 13.85 \varphi + \frac{8884.9}{\varphi}$$

in Lichteinheiten ausdrücken.

Mit Hilfe dieser Formel berechneten Bunsen und Roscoe die folgende Tabelle:

Tabelle I.

Zenithdistanz der Sonne	Chemische Helligkeit in Licht- einheiten	Zenithdistanz der Sonne	Chemische Helligkeit in Licht- einheiten	Zenithdistanz der Sonne	Chemische Helligkeit in Licht- einheiten	Zenithdistanz der Sonne	Chemische Helligkeit in Licht- einheiten
$\varphi$	$h$	$\varphi$	$h$	$\varphi$	$h$	$\varphi$	$h$
20	1350.0	38	890.1	56	565.7	74	277.7
21	1315.0	39	870.2	57	549.0	75	262.2
22	1281.9	40	850.6	58	532.5	76	246.6
23	1250.6	41	831.5	59	515.9	77	231.1
24	1220.5	42	812.5	60	499.6	78	216.7
25	1192.0	43	793.6	61	483.5	79	201.2
26	1164.4	44	775.1	62	467.2	80	184.8
27	1137.7	45	756.8	63	451.1	81	170.4
28	1112.2	46	738.7	64	435.1	82	155.0
29	1087.4	47	720.8	65	419.2	83	139.7
30	1063.3	48	703.0	66	403.3	84	125.5
31	1039.9	49	685.5	67	387.2	85	110.3
32	1017.2	50	667.8	68	371.5	86	95.0
33	994.9	51	650.4	69	355.8	87	79.8
34	973.0	52	633.4	70	340.1	88	64.6
35	951.7	53	616.3	71	324.3	89	49.5
36	930.9	54	599.2	72	308.9	90	34.4
37	910.4	55	582.3	73	293.4		

Die Werthe derselben graphisch dargestellt, ergeben die Curve  $AB$  (Fig. 6), welche zeigt, wie genau die berechneten Werthe sich den beobachteten anschliessen; letztere sind durch Kreuze, kleine Kreise und Punkte angedeutet und beziehen sich die Punkte auf Beobachtungen, welche am 23. Juli 1858, die Kreise auf Beobachtungen, welche am 6. August 1858, und die Kreuze auf Beobachtungen, welche am 18. October 1856 gemacht wurden.



Da diese Beobachtungen in verschiedenen Jahren und in verschiedenen Jahres- und Tageszeiten gemacht wurden, so glaubten Bunsen und Roscoe aus dem verhältnissmässig nahen Anschluss derselben an die berechnete Curve schliessen zu sollen:

Dass Veränderungen in der Temperatur und in dem Feuchtig-

keitszustande der Luft keinen sehr erheblichen Einfluss auf die Lichtzerstreuung der nebelfreien und wolkenlosen Atmosphäre ausüben, und dass mithin die chemischen Wirkungen bei entgegengesetztem, gleich weit vom Culminationspunkte

der Sonne abstehenden Stundenwinkel ohne Gefahr eines merklichen Fehlers gleichgesetzt werden können.

Aus den für verschiedene Zenithdistanzen  $\varphi$  der Sonne berechneten Werthen von  $l$  und  $h$  bestimmten sie durch Multiplication die Werthe von  $H = l \times h$ , d. h. die Werthe für die chemische Lichtintensität ( $H$ ) des ganzen Himmelsgewölbes und fanden, dass die gefundenen Wirkungen auf ein horizontales Flächenelement sich in Lichtgraden als Function der Zenithdistanz der Sonne ( $\varphi$ ) auch durch die Gleichung: I.  $H = 2.776 + 80.849 \cos \varphi - 45.996 \cos^2 \varphi$  darstellen lassen, mit deren Hilfe die Tabelle II berechnet worden.

Tabelle II<sup>1)</sup>.

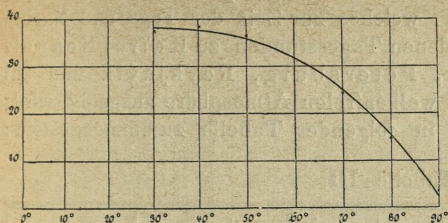
Zenith- distanz	Chem. Wir- kung	Zenith- distanz	Chem. Wir- kung	Zenith- distanz	Chem. Wir- kung	Zenith- distanz	Chem. Wir- kung	Zenith- distanz	Chem. Wir- kung	Zenith- distanz	Chem. Wir- kung
$\varphi$	$H$	$\varphi$	$H$	$\varphi$	$H$	$\varphi$	$H$	$\varphi$	$H$	$\varphi$	$H$
31	38.28	41	37.59	51	35.44	61	31.16	71	24.22	81	14.30
32	38.26	42	37.46	52	35.12	62	30.59	72	23.37	82	13.15
33	38.23	43	37.30	53	34.77	63	30.00	73	22.48	83	11.95
34	38.19	44	37.13	54	34.41	64	29.38	74	21.57	84	10.72
35	38.14	45	36.95	55	34.02	65	28.73	75	20.62	85	9.47
36	38.08	46	36.74	56	33.60	66	28.05	76	19.64	86	8.19
37	38.4	47	36.52	57	33.17	67	27.34	77	18.64	87	6.88
38	37.92	48	36.28	58	32.70	68	26.61	78	17.60	88	5.54
39	37.83	49	36.02	59	32.22	69	25.84	79	16.53	89	4.17
40	37.72	50	35.74	60	31.70	70	25.05	80	15.43	90	2.77

<sup>1)</sup> Die Werthe der chemischen Wirkungen  $H$  sind nach den Berechnungen von Dr. J. Holtschek rectificirt, welcher gefunden hatte, dass in der von Bunsen entworfenen Tabelle den letzten Decimalstellen keine besondere Sorgfalt gewidmet wurde. (Photogr. Corresp. 1878, pag. 184.)



Die graphische Darstellung derselben durch die Curve  $AB$  (Fig. 7) gibt ein Bild der Abhängigkeit der chemischen Wirkungen ( $H$ ) von

Fig. 7.



den (als Abscissen aufgetragenen) Zenithdistanzen der Sonne ( $\varphi$ ). Die neben der Curve befindlichen Punkte beziehen sich auf directe Beobachtungen und zeigen, wie genau sich die beobachteten Zahlen den berechneten anschliessen.

Die chemische Beleuchtung, welche vom ge-

samten Himmelsgewölbe auf ein horizontales Flächenelement der Erdoberfläche ausgeübt wird, hängt nicht nur von dem Stande der Sonne über dem Horizonte, sondern auch von der Beschaffenheit der Atmosphäre ab. Nun aber ist nach den Untersuchungen von L. Seidel<sup>1)</sup> die atmosphärische Extinction bei völlig wolkenlosem Himmel so wenig veränderlich, dass man ihre Schwankungen füglich vernachlässigen kann.

Es haben daher auch Bunsen und Roscoe keinen Anstand genommen, von den Ungleichheiten im Extinctionsvermögen des wolkenlosen Himmels ganz abzusehen und die chemische Beobachtung der Erdoberfläche lediglich als eine Function der Zenithdistanzen der Sonne zu betrachten.

Zur Berechnung der den Beobachtungszeiten entsprechenden Zenithdistanzen  $\varphi$  diene die Gleichung:

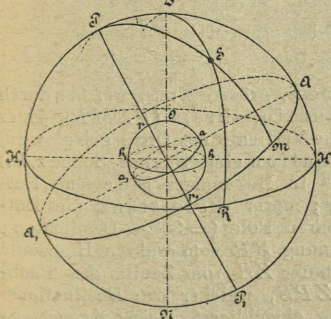
$$\text{II. } \cos \varphi = \cos \delta \cos t \cos p + \sin \delta \sin p,$$

wo  $\delta$  die Declination der Sonne am Beobachtungstage,  $p$  die Polhöhe des Beobachtungsortes und  $t$  den Stundenwinkel der Sonne bedeutet<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Abhandlung der königl. baier. Akademie der Wissenschaften. Cl. II, Bd. VI, Abth. 3.

<sup>2)</sup> In nebenstehender Figur 8 bedeute der grössere Kreis die scheinbare Himmelskugel, der kleinere die Erde (müsste natürlich im Verhältniss verschwindend klein erscheinen).  $O$  sei der Beobachtungsort,  $S$  der Stand der Sonne; ferner sei  $PP_1$  die Weltaxe,  $P$  der Nordpol ( $p$  der Erdnordpol),  $P_1$  der Südpol ( $p_1$  der Erdsüdpol) und der auf  $PP_1$  senkrechte grösste Kreis  $AA_1$  der Aequator ( $aa_1$  der Erdäquator).

Fig. 8.



Liegt z. B. der Beobachtungsort  $O$  in einer ebenen Gegend, so erscheint dem Beschauer die Erdoberfläche als eine von einem Kreise begrenzte Ebene; diese Ebene bis zum Himmelsgewölbe verlängert, heisst der scheinbare Horizont. Die zum scheinbaren Horizont parallele, durch den Mittelpunkt der Erde gehende Ebene  $HH_1$  heisst der wahre Horizont. Die durch den Beobachtungsort gehende, auf dem Horizonte senkrecht stehende Gerade  $ZN$  trifft das

Himmelsgewölbe in zwei Punkten  $Z$  und  $N$ , wovon der gerade über dem Beobachtungsorte liegende Zenith; Die Linie  $ZN$  heisst Verticale; jeder durch sie gelegte grösste Kreis des



Mit Hilfe dieser Formel und jener I lässt sich das chemische Beleuchtungsvermögen des heiteren Himmels für einen geographisch bestimmten Ort und eine gegebene Zeit berechnen.

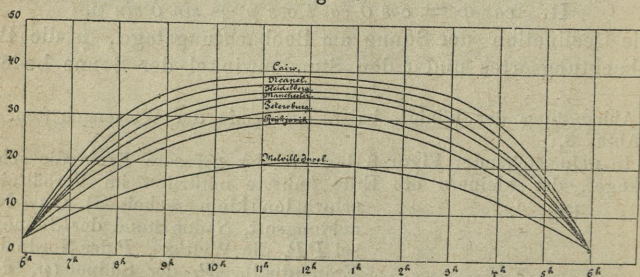
Bunsen und Roscoe berechneten als Beispiel das Beleuchtungsvermögen  $H$  in Lichtgraden, welches zur Zeit der Tag- und Nachtgleichen während der verschiedenen Tagesstunden zu Kaïro, Neapel, Heidelberg, Manchester, Petersburg, Reykjavik und auf der Melville-Insel von der wolkenfreien Atmosphäre ausgeübt wird; diese erhaltenen Werthe sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle III.

	Melville-Insel 74° 47' n. Br.	Reykjavik 64° 8' n. Br.	Petersburg 59° 56' n. Br.	Manchester 53° 20' n. Br.	Heidelberg 49° 24' n. Br.	Neapel 40° 52' n. Br.	Kaïro 30° 2' n. Br.
6 <sup>h</sup> a. m. oder 6 <sup>h</sup> p. m.	27.70	2.77	2.77	2.77	2.77	2.77	2.77
7 <sup>h</sup> " " " 5 <sup>h</sup> " "	8.06	11.32	13.49	14.19	15.09	16.84	18.59
8 <sup>h</sup> " " " 4 <sup>h</sup> " "	12.61	18.22	20.13	22.81	24.21	26.77	29.15
9 <sup>h</sup> " " " 3 <sup>h</sup> " "	16.20	23.34	25.64	28.72	30.24	32.87	35.03
10 <sup>h</sup> " " " 2 <sup>h</sup> " "	18.78	26.76	29.20	32.30	33.74	35.80	37.58
11 <sup>h</sup> " " " 1 <sup>h</sup> " "	20.32	28.67	31.14	34.10	35.43	37.20	38.23
12 <sup>h</sup> " " "	20.83	29.30	31.74	34.67	35.91	37.49	38.30

In den Curven der Fig. 9 sind die Werthe graphisch dargestellt.

Fig. 9.



Himmelsgewölbes Verticalkreis ( $ZSRN$ ). Jeder grösste Kreis, welcher durch die Weltaxe ( $PP_1$ ) gelegt wird, heisst Declinationskreis ( $PSMP$ ); jener Declinationskreis, welcher gleichzeitig durch die Verticale des Ortes gelegt wird, Meridian ( $PAHP, NA, H_1$ ). Unter Declination eines Sternes (Sonne z. B.) versteht man die auf dessen Declinationskreis in Bogenmass gemessene Entfernung  $SM$  zwischen Gestirn und Aequator; unter Poldistanz die Entfernung  $SP$  zwischen Gestirn und dem sichtbaren Pole ( $= 90^\circ - \text{Declination}$ ). Höhe des Gestirnes nennt man dessen Entfernung  $SR$  vom wahren Horizonte des Ortes; Zenithdistanz dessen Entfernung  $ZS$  vom Zenith des Beobachtungsortes ( $= 90^\circ - \text{Höhe}$ ). Der Winkel  $ZPS$ , welcher den Declinationskreis des Sternes mit dem Meridian des Ortes einschliesst, heisst Stundenwinkel. Polhöhe eines Ortes endlich ist die Entfernung des sichtbaren Poles von dessen Horizonte  $PH_1$  ( $p_h$ ); sie ist gleich der geographischen Breite oder der Entfernung des Punktes vom Aequator  $ZA$  ( $\phi_a$ ).



Aus Formel I, welche die Wirkung des zerstreuten Himmelslichtes auf ein horizontales Flächenelement während einer Minute und bei einem Stundenwinkel der Sonne von  $t^0$  angibt, lässt sich durch Integration die Wirkung des zerstreuten Himmelslichtes beim Wachsen des Stundenwinkels von  $t^0$  bis  $t^1$  ableiten. Es wird allgemein sein:

$$\text{III. } H_1 = \frac{12 \times 60}{\pi} \int_{t^0}^{t^1} H dt,$$

vorausgesetzt, dass die Einheit, in der der Stundenwinkel ausgedrückt wird, der Winkel ist, dessen Bogen gleich dem Radius ist.

Die Ausführung der Integration nach Einsetzung des Werthes von  $H$  führt zu einer complicirten Gleichung, die man aber bedeutend vereinfachen kann, wenn man nur die Wirkung von Sonnenaufgang bis Sonnenuntergang zur Zeit der Tag- und Nachtgleiche in Betracht zieht. In der vereinfachten Form lautet die Gleichung:

$$\text{IV. } H_1^1 = 1998 \cdot 7 + 37058 \cos p - 16559 \cos^2 p,$$

wo  $p$  wie früher die Polhöhe des Beobachtungsortes bezeichnet.

Wird diese Formel auf die oben angeführten Orte angewendet, so ergeben sich für die in Lichtgraden ausgedrückten chemischen Wirkungen, welche das gesammte Himmelsgewölbe zur Zeit der Tag- und Nachtgleichen, von Sonnenaufgang bis Sonnenuntergang auf ein horizontales Flächenelement ausübt, folgende Werthe:

Tabelle IV.

O r t e	Chemische Wirkung	O r t e	Chemische Wirkung
Kairo.....	21670	Petersburg .....	16410
Neapel.....	20550	Reykjavik .....	15020
Heidelberg .....	19100	Melville-Insel .....	10590
Manchester .....	18220		

Selbstverständlich gelten die im Vorigen angeführten Zahlen und die daraus abgeleiteten Schlüsse nur für eine nebel- und wolkenfreie Atmosphäre und für einen Punkt, welcher nicht allzu hoch über dem Meeresniveau liegt.

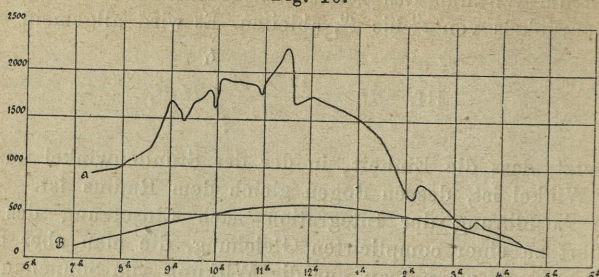
Bunsen und Roscoe beobachteten, dass die chemischen Wirkungen der atmosphärischen Lichtzerstreuung ganz regellos werden, wenn die Bläue des Himmels durch Nebelschleier oder Wolken getrübt wird.

Sie machten an einem Tage von wechselnder Witterung (5. October 1856) zu Heidelberg eine Reihe von Beobachtungen, deren Ergebnisse durch die Curve A (Fig. 10) graphisch dargestellt erscheinen; die Abscissen drücken die Tageszeit und die Ordinaten die chemischen Wirkungen in Lichteinheiten aus. Zum Vergleiche haben Bunsen und Roscoe auch die Curve B construirt, welche die chemischen Wirkungen darstellt, die bei wolkenloser Atmosphäre ausgeübt worden wären.



Von 7 Uhr Vormittags bis nahe an 12 Uhr Mittags war der Himmel mit einem Wolkenschleier von wechselnder Dichtigkeit bedeckt, durch

Fig. 10.



welchen die Sonne nur schwach hindurch schien. In den ersten Nachmittagsstunden verlor sich atmosphärische Trübung allmählig, so dass nach 2 und 3 Uhr Nachmittags nur noch einzelne lichte Wolken über den Zenith hinwegzogen und der Himmel bald nach 3 und 4 $\frac{1}{2}$  Uhr wolkenlos war. Diese Veränderungen, welche in der Curve A deutlich ausgedrückt erscheinen, berechtigen zu dem Schlusse:

Dass eine dünne Bewölkung das chemische Beleuchtungsvermögen der Atmosphäre bedeutend erhöhen kann, unter Umständen sogar um das Vierfache.

Aus anderen Beobachtungen Bunsen's und Roscoe's ergibt sich anderseits:

Dass dichtere Wolkenschichten, wie sie einem Regen oder Gewitter vorangehen, die chemische Wirkung des Himmelsgewölbes derart schwächen können, dass das Chlorknallgas-Photometer zu ihrer Nachweisung nicht mehr ausreicht.

## 2. Chemische Wirkungen des directen Sonnenlichtes.

Um für die Theorie der chemischen Wirkungen des directen Sonnenlichtes eine Grundlage zu gewinnen, massen Bunsen und Roscoe mit ihrem Photometer bei wolkenlosem Himmel und für verschiedene Distanzen der Sonne die Salzsäuremenge, welche das um einen bestimmbaren Werth geschwächte, die ganze Fläche des Insulationsgefässes senkrecht durchstrahlende Sonnenlicht in der Minute erzeugt.

Sie liessen zu diesem Behufe die durch einen Silbermann'schen Heliostaten gerichteten Sonnenstrahlen durch eine feine Oeffnung in dünner Kupferplatte gehen und das dadurch erzeugte Sonnenbild so auf das Insulationsgefäss fallen, dass das Ganze darin befindliche Gasgemisch gleichmässig durchstrahlt wurde. Aus dem mikrometrisch gemessenen Durchmesser des Loches in der Platte und der Entfernung des Insulationsgefässes von derselben bestimmten sie den scheinbaren Durchmesser des vom Insulationsgefässe aus gesehenen Loches, und aus dem Vergleich desselben mit dem scheinbaren Durchmesser der Sonne, den



Factor<sup>1)</sup>, mit welchem die am Instrumente beobachtete Wirkung multiplicirt werden musste, um die gesammte von der Sonne ausgehende Wirkung zu erhalten.

Nachdem Bunsen und Roscoe ferner noch die durch die Reflexionen an den Wänden des Insulationsgefäßes, sowie die durch die Reflexionen vom Spiegel des Heliostaten entstehenden Lichtverluste in Berücksichtigung gezogen hatten, gelangten sie bei einer Reihe von Bestimmungen, welche sie am 3. August 1857 und am 14. und 15. September 1858 bei vollkommen wolkenlosem Himmel ausführten, zu den in der folgenden Tabelle enthaltenen Werthen.

Tabelle V.

Wahre Zeit	Zenithdistanz der Sonne	Chemische Wirkung
3. August 1857 bei 0.7560 m Barometerstand		
7 <sup>h</sup> 59'	57° 35'	63.13
8 <sup>h</sup> 42'	50° 51'	89.20
9 <sup>h</sup> 14'	46° 8'	92.96
14. September 1858 bei 0.7550 m Barometerstand		
8 <sup>h</sup> 1'	68° 34'	26.23
15. September 1858 bei 0.7562 m Barometerstand		
7 <sup>h</sup> 9'	76° 30'	5° 44'
7 <sup>h</sup> 26'	73° 49'	15° 50'
7 <sup>h</sup> 40'	71° 37'	22° 43'
8 <sup>h</sup> 0'	68° 34'	27° 85'
8 <sup>h</sup> 7'	67° 30'	38° 87'
8 <sup>h</sup> 26'	64° 42'	45° 85'
8 <sup>h</sup> 54'	60° 48'	62° 59'
9 <sup>h</sup> 14'	58° 11'	67° 61'

Eine Betrachtung der Werthe der Columnen III lässt erkennen, dass mit zunehmender Zenithdistanz der Sonne die chemische Wirkung der Sonnenstrahlen abnimmt.

Diese Abnahme hat in der durch die Atmosphäre bewirkten Extinction der chemischen Strahlen ihren Grund. Um das Gesetz dieser Extinction abzuleiten, glaubten Bunsen und Roscoe, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, von der Krümmung der Erdoberfläche absehen zu dürfen und die Atmosphäre als eine ebene (und zur Verein-

<sup>1)</sup> Dieser Factor ist einfach zu bestimmen, indem die am Instrumente beobachtete Wirkung sich zu jener verhält, welche die Sonne ausüben würde, wenn sie frei auf das Insulationsgefäß scheinen könnte, wie das Quadrat des scheinbaren Durchmessers des Loches zum Quadrat des scheinbaren Durchmessers der Sonnenscheibe.



fachung der Betrachtung) in allen Höhen gleich dichte Gasschichte von 0.76 m Quecksilberdruck und 0° C. Temperatur annehmen zu können.

Ist  $A$  die chemische Wirkung eines Sonnenstrahles, ehe er durch diese ideelle Atmosphäre hindurchgeht,  $s_0$  seine chemische Wirkung nach dem Durchdringen einer Atmosphärenschicht von der Dicke  $l$  und  $\frac{1}{\alpha}$  die Wegstrecke, welche der Strahl durchlaufen müsste, damit seine ursprüngliche Wirkung  $A$  auf  $\frac{1}{10} A$  herabsinkt, so wird sein:

$$s_0 = A 10^{-\alpha l}.$$

Der Werth  $l$  lässt sich aus der Höhe der ideellen Atmosphäre ( $h$ ) und der Zenithdistanz der Sonne  $\varphi$  berechnen; ist nämlich in der von gleicher Dichtigkeit bei 0.76 m und 0° C. angenommenen Atmosphäre  $L$  (Fig. 11)  $O$  der Ort, wo die chemische Wirkung gemessen wird, in der Richtung  $OZ$  der Zenith und in der Richtung  $OS$  die Sonne, so ist  $\angle ZOS = \varphi$  die Zenithdistanz der Sonne,  $OZ = h$  die senkrechte Höhe der Atmosphäre,  $SO = l$  der in der Atmosphäre vom Sonnenlicht durchlaufene Raum; es wird daher

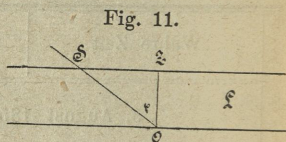


Fig. 11.

$$l = \frac{h}{\cos \varphi}$$

sein und mithin

$$s_0 = A 10^{-\frac{\alpha h P}{\cos \varphi P_0}}$$

oder wenn  $P_0$  der Barometerstand ist, bei welchem die Versuche zur Bestimmung der Constanten  $\alpha$  und  $A$  angestellt werden, bezeichnet für die Wirkung bei einem beliebigen Barometerstande  $P$ :

$$s_0 = A 10^{-\frac{\alpha h P}{\cos \varphi P_0}}$$

Aus den Versuchswerthen der vorigen Tabelle berechneten Bunsen und Roscoe die Werthe von  $A$  und  $\alpha h$ ; sie fanden:

$$A = 318.3 \text{ und}$$

$$\alpha h = 0.3596;$$

<sup>1)</sup> Es wird im Allgemeinen sein:

$$l = x \times \frac{1}{\alpha} \text{ oder } x = \alpha l.$$

Nach Durchdringen einer Schicht der Atmosphäre  $= \frac{1}{\alpha}$  wird obiger Vor-

aussetzung gemäss

$$w_1 = \frac{A}{10} = A 10^{-1};$$

nach Durchdringen einer Schicht

$$= \frac{2}{\alpha}, w_2 = A 10^{-2},$$

"

"

"

"

$$= \frac{3}{\alpha}, w_3 = A 10^{-3},$$

"

"

"

"

$$l = \frac{x}{\alpha}, w_x = A 10^{-x},$$

oder wenn für  $x$  obiger Werth

eingesetzt wird

$$w_0 = A 10^{-\alpha l}.$$



der Barometerstand betrug bei jenen Versuchen:

$$P_0 = 0.7557 \text{ m.}$$

Diese Werthe, in obige Formel eingesetzt, ergeben:

$$V. S = 318.3 \times 10 \frac{0.4758 P}{\cos \varphi}$$

als die chemische Wirkung der Sonnenstrahlen, für einen Barometerstand =  $P$ , einer Zenithdistanz der Sonne =  $\varphi$ , während einer Minute in Lichtgraden ausgedrückt.

Die mit Hilfe der Gleichung berechneten Werthe von  $s$  sind in der Columnne IV der folgenden Tabelle angesetzt; zum Vergleiche mit jenen, welche der directen Beobachtung entsprangen, sind die Werthe der vorigen Tabelle hier nochmals ausgeführt worden.

Tabelle VI.

Wahre Zeit	Zenithdistanz der Sonne	Beobachtete chemische Wirkung	Berechnete chemische Wirkung
3. August 1857 bei 0.7560 m Barometerstand			
7 <sup>h</sup> 59'	57° 35'	63.13	67.9
8 <sup>h</sup> 42'	50° 51'	89.21	85.8
9 <sup>h</sup> 14'	46° 8'	92.96	96.4
14. September 1869 bei 0.7562 m Barometerstand			
8 <sup>h</sup> 1'	68° 34'	26.23	33.1
15. September 1858 bei 0.7562 m Barometerstand			
7 <sup>h</sup> 9'	76° 30'	5.44	9.2
7 <sup>h</sup> 26'	73° 49'	15.50	16.3
7 <sup>h</sup> 40'	71° 37'	22.43	24.5
8 <sup>h</sup> 0'	68° 34'	27.85	33.1
8 <sup>h</sup> 7'	67° 30'	38.87	36.6
8 <sup>h</sup> 26'	64° 42'	45.85	47.9
8 <sup>h</sup> 54'	60° 48'	62.59	58.3
9 <sup>h</sup> 14'	58° 11'	67.61	66.2

Ein Vergleich der Zahlen der Columnen III und IV zeigt, wie gering der Unterschied ist zwischen den direct beobachteten und den aus obiger Formel berechneten Werthen. Aus der Gleichung sieht man, dass die Sonnenstrahlen vor ihrem Eintritt in die Atmosphäre eine Beleuchtung von 318.3 Lichtgraden hervorbringen. Wenn die Strahlen, welche diese Beleuchtung erzeugen, bis zu ihrer völligen Extinction eine unendlich grosse Chlorknallgas-Atmosphäre durchstrahlen müssen, so würde in der Minute eine Salzsäure-Schicht von 0° C. und 0.76 m



Quecksilberdruck gebildet werden, deren Höhe nach den Berechnungen von Bunsen und Roscoe 35·3 m betragen würde; oder in Worten:

Die auf den Erdkörper fallenden, noch nicht durch die Atmosphäre geschwächten Sonnenstrahlen üben eine Kraft von 35·3 Lichtmetern aus, d. h. sie verbinden auf einer Grundfläche, auf welcher sie senkrecht auffallen, in der Zeit einer Minute eine 35·3 m hohe Chlorknallgasschicht zu Salzsäure, wenn sie sich in einer unendlich grossen Knallgasatmosphäre bis zur völligen Extinction erschöpfen.

Mit Hilfe obiger Formel V fanden Bunsen und Roscoe ferner:

Dass die Sonnenstrahlen, wenn sie die Atmosphäre bis zum Meeresniveau, wo ein mittlerer Druck von 0·76 m herrscht, in senkrechter Richtung durchstrahlt haben, nur noch eine Wirkung von 14·4 Lichtmetern ausüben, dass mithin  $\frac{2}{3}$  ihrer chemischen Kraft durch Extinction und Zerstreuung in der Atmosphäre verloren gehen.

Mit Hilfe der Formel V lässt sich die Grösse der von den Sonnenstrahlen bei ungetrübter Atmosphäre ausgeübten chemischen Wirkungen für jeden geographisch bestimmten Ort, für jede Zeit und für jede Erhebung über dem Meeresspiegel bestimmen.

Bunsen und Roscoe berechneten nachfolgende Tabelle, in welcher bei Zenithdistanzen der Sonne von  $90^{\circ}$ — $0^{\circ}$  diejenige chemische Beleuchtung von Lichtgraden angegeben ist, welche die Sonnenstrahlen in Höhen ausüben, die den Atmosphärendrücken von 0·8 m bis 0·05 m entsprechen.

Tabelle VII.

	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
0·80 m	132·5	130·7	125·2	115·7	102·3	81·4	55·2	24·5	2·1	0·0
0·75 m	139·8	138·2	132·7	123·2	108·9	88·1	61·5	28·8	2·8	0·0
0·70 m	147·8	146·1	140·7	131·3	116·9	96·5	68·7	33·8	3·8	0·0
0·65 m	156·2	154·5	146·6	139·6	125·7	105·2	76·6	29·2	5·3	0·0
0·60 m	165·0	163·3	158·1	149·0	135·0	114·5	85·5	46·6	7·2	0·0
0·55 m	174·2	172·6	167·6	158·7	145·0	124·7	95·4	54·7	9·9	0·0
0·50 m	184·1	182·5	177·7	169·0	155·7	135·7	106·4	64·2	13·6	0·0
0·45 m	194·4	193·0	188·4	180·1	167·2	147·8	118·8	75·3	18·6	0·0
0·40 m	205·3	204·0	199·6	191·9	179·7	161·0	132·5	88·4	25·5	0·0
0·35 m	216·9	215·7	211·6	204·4	193·0	175·3	147·8	103·8	35·0	0·0
0·30 m	229·1	228·0	224·4	217·8	207·2	190·9	165·0	121·7	48·0	0·0
0·25 m	241·9	241·0	237·8	231·9	222·6	207·9	184·1	142·9	65·8	0·0
0·20 m	255·7	254·8	252·1	247·2	239·1	226·3	205·3	167·7	90·1	0·0
0·15 m	269·5	269·4	267·3	263·2	256·8	246·5	229·1	196·9	123·5	0·0
0·10 m	285·2	284·7	283·2	280·5	275·8	268·4	255·7	231·1	169·3	0·0
0·05 m	301·3	301·0	300·2	298·7	296·3	292·2	285·2	271·1	232·1	0·0
0·00 m	318·3	318·3	318·3	318·3	318·3	318·3	318·3	318·3	318·3	0·0

Die graphische Darstellung (Fig. 12) gibt ein Bild dieser Abhängigkeit der chemischen Beleuchtung vom Barometerstande. Die Abscissen entsprechen den Zenithdistanzen der Sonne, die Ordinaten den



bei diesen Zenithdistanzen hervorgebrachten chemischen Wirkungen in Lichtgraden. Die entsprechenden Barometerstände sind den Curven beschrieben worden.

Aus der Betrachtung der Fig. 12 lässt sich folgern:

1. Dass unter gleichen Umständen die chemische Beleuchtung der Tiefländer und der Hochflächen

sehr ungleich sein muss und dass diese Beleuchtung mit zunehmender Höhe über dem Meere in einem rascheren Verhältnisse wächst, als der gleichzeitigen Abnahme des atmosphärischen Druckes entspricht;

2. dass die Ungleichheiten in der Beleuchtung um so stärker hervortreten, je niedriger die Sonne über dem Horizonte steht.

Diese von der Meereshöhe bedingten Unterschiede in der chemischen Beleuchtung sind nur gering im Vergleiche zu den Verschiedenheiten, welche von der geographischen Breite abhängen. Um von diesen Unterschieden eine Vorstellung zu geben, haben Bunsen und Roscoe für dieselben Orte, deren chemische Beleuchtung durch das Himmelsgewölbe bereits oben mitgetheilt wurde, die chemische Wirkung, welche die Sonnenstrahlen bei 0.76 m Barometerstand zur Zeit der Frühlings-Tag- und Nachtgleiche während einzelner Tagesstunden auf ein horizontal gedachtes Flächenelement ausüben, in Lichtgraden berechnet und in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle VIII.

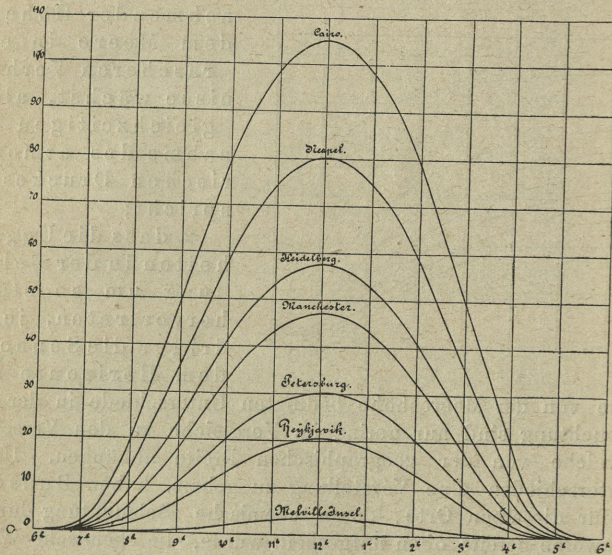
	Melville-Insel	Reykjavik	Petersburg	Manchester	Heidelberg	Neapel	Kairo
6 <sup>h</sup> a. m. oder 6 <sup>h</sup> p. m.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7 <sup>h</sup> " " " 5 <sup>h</sup> " "	0.00	0.02	0.07	0.22	0.38	0.89	1.74
8 <sup>h</sup> " " " 4 <sup>h</sup> " "	0.07	1.53	2.88	5.85	8.02	13.31	20.12
9 <sup>h</sup> " " " 3 <sup>h</sup> " "	0.67	6.62	10.74	18.71	23.99	35.88	50.01
10 <sup>h</sup> " " " 2 <sup>h</sup> " "	1.86	13.27	20.26	32.91	40.94	58.46	78.61
11 <sup>h</sup> " " " 1 <sup>h</sup> " "	3.02	18.60	27.55	43.34	53.19	74.37	98.33
12 <sup>h</sup> " " "	3.51	20.60	30.26	47.15	57.62	80.07	105.03



Da die Formel V die chemische Beleuchtung eines Flächenelementes für senkrecht auffallende Strahlen gibt, mussten für ein nicht rechtwinkelig gegen die auffallenden Strahlen, sondern wie hier in der Ebene des Horizontes gedachtes Flächenelement die berechneten Werthe noch mit  $\cos \varphi$  multiplicirt werden.

Die Curven der Fig. 13 geben eine graphische Darstellung der Werthe obiger Tabelle, die Ordinaten stellen die in Lichtgraden aus-

Fig. 13.



gedrückten chemischen Wirkungen für die auf der Abscissenaxe aufgetragenen Tageszeiten dar. Ein Vergleich dieser Curven mit jenen für das zerstreute Himmelslicht erhaltenen, so wie die Formel zeigt:

1. Dass zur Zeit der Frühlings-Tag- und Nachtgleiche vom Nordpol bis unter die Breite von Petersburg hinab während der ganzen Dauer des Tages die chemischen Wirkungen, welche vom zerstreuten Lichte des Himmelsgewölbes ausgeübt werden, grösser sind als die Wirkungen des direct auf die Erde fallenden Sonnenlichtes und dass sich selbst in anderen Breiten zwar nicht während des ganzen Tages, aber doch während einzelner Tagesstunden dieselbe Erscheinung bis zum Aequator wiederholt.

2. Dass nicht nur zur Zeit der Tag- und Nachtgleiche, sondern an allen Orten und zu allen Zeiten, wo die Sonne sich mehr als  $20^{\circ} 50'$  über den Horizont erhebt, von Sonnenaufgang bis zu einer gewissen Erhebung der Sonne über den Horizont das Tageslicht den Sonnenschein an chemischer Kraft übertrifft, dass bei fortschreitender Er-



hebung der Sonne ein Punkt erreicht wird, wo Sonne und Himmelsgewölbe in ihren chemischen Wirkungen gerade gleich sind, und dass endlich bei noch höherem Stande der Sonne die chemische Kraft des Tageslichtes gegen die des Sonnenscheines zurückbleibt.

Diese „Phase gleicher chemischer Beleuchtung“, welche zwischen Tageslicht und Sonnenschein täglich zweimal auftritt, entspricht einer bestimmten Zenithdistanz der Sonne  $\varphi$ , welche sich nach Gleichstellung der Formeln I und V mit Hilfe einer Näherungsmethode bestimmen lässt.

Bunsen und Roscoe machten am 21. und 22. Februar und 7. und 11. März 1859 (wolkenlose Tage) eine Reihe Versuche, um experimentell diese täglichen Phasen gleicher chemischer Helligkeit nachweisen zu können; zu diesem Behufe benützten sie photographisches Papier, auf welches sie das Himmelslicht und das Sonnenlicht, beide getrennt für sich, einwirken liessen und bestimmten die Zeit, wo die Schwärzung des Papiers durch beide Lichtquellen eine gleiche war.

Aus den angeführten Beobachtungen wurde zur Evidenz bewiesen, nicht nur dass die aus ihrer Theorie gefolgerten Phasen wirklich vorhanden sind, sondern dass sie auch nahezu in den Zeitpunkt fallen, welchen die Rechnung voraussagt.

Die oben citirte Formel der chemischen Wirkungen, welche die Sonnenstrahlen während einer Minute auf ein senkrecht zu ihrer Richtung liegendes Flächenelement ausüben, nimmt für ein horizontal gedachtes Flächenelement die Form:

$$\text{VI. } S^1 = \cos \varphi \times 318.3 \times 10 - \frac{0.1758 P}{\cos \varphi}$$

Für die weitere Rechnung fanden es doch Bunsen und Roscoe bequemer, den Werth  $\delta_1$  durch eine Reihe auszudrücken, die nach Potenzen der Cosinuse der Zenithdistanz fortschreitet, und gelangten zur Gleichung:

$$S_1 = 31.99 \cos^2 \varphi + 417.6 \cos^3 \varphi - 248.7 \cos^4 \varphi.$$

Die Menge der chemischen Strahlen, welche an einem gegebenen Orte für eine längere gegebene Zeitdauer auf ein im Horizonte liegendes Flächenelement fallen, konnte nur mittelst obigen Werthes durch Bestimmung des Integrales:  $\int S_1 \delta t$  gefunden werden.

Bunsen und Roscoe erhielten nach Ausführung der Rechnung für die Wirkung während eines ganzen Tages zur Tag- und Nachtgleiche die Formel:

$$\text{VII. } S_1^1 = -11520 \cos^2 p + 127600 \cos^3 p - 67140 \cos^4 p,$$

wo  $p$  die geographische Breite des Beobachtungsortes bedeutet. Nach dieser Formel beobachteten Bunsen und Roscoe für die in der Tabelle IX angegebenen Orte das gesammte in Lichtgraden ausgedrückte Sonnenlicht, welches während der Tagesdauer zur Zeit der Frühlings-Tag- und Nachtgleiche auf ein in der Ebene des Horizontes befindliches Flächenelement auffällt.



Tabelle IX.

I.	Geographische Breite	Chem. Licht-grade durch die directen Sonnenstrahlen	Chem. Licht-grade durch das Himmels-gewölbe	Summe aus III. und IV.	Höhen der Salzsäureschicht von 0° C. u. 0-76 m während der eintägigen Gesamtbeleuchtung
	II.	III.	IV.	V.	VI.
	n. Br.				m
Melville-Insel.....	74° 17'	1196	10590	11790	1306
Reykjavik.....	64° 8'	5964	15020	20980	2324
Petersburg.....	59° 56'	8927	16410	25340	2806
Manchester.....	53° 20'	14520	18220	32740	3625
Heidelberg.....	49° 24'	18240	19100	37340	4136
Neapel.....	40° 52'	26640	20550	47190	5226
Kairo.....	30° 2'	36440	21670	58110	6437
Bombay.....	19°	43820			
Ceylon.....	10°	47530			
Borneo.....	0°	48940			

Aus den Werthen der Tabelle ersieht man:

1. Dass die gesammte chemische Kraft, welche gleichzeitig vom Himmelsgewölbe und von der Sonne ausgeht, verhältnissmässig nur wenig mit der geographischen Breite variirt. (Sie ist in Kairo fünfmal, in Heidelberg zweimal so gross als auf der Melville-Insel, welche nur gegen 15° vom Nordpol entfernt liegt.)

Trotz dieser geringen Unterschiede in der chemischen Beleuchtung ist an dem Tage, für welchen diese Betrachtungen gelten, der höchste Stand der Sonne über dem Horizont, aus den erwähnten Orten ausserordentlich verschieden. (Auf der Melville-Insel beträgt er 15° 13', zu Heidelberg 40° 36' und zu Kairo 59° 55'.)

Als Grund dieser auffallenden Erscheinung glaubten Bunsen und Roscoe, das grosse Zerstreuungsvermögen der Atmosphäre ansehen zu müssen, welche wie ein Regulator die photochemischen Vorgänge an der Erdoberfläche regelt und die grossen, von dem Stande der Sonne allein abhängigen Unterschiede in der chemischen Beleuchtung mindert und ausgleicht. Man erkennt dies an den Zahlen der Spalten III und IV. Auf der Melville-Insel, zu Heidelberg und zu Kairo verhält sich die vom Sonnenschein allein gelieferte chemische Kraft nahezu wie 1 : 15.3 : 30.5, während die chemische Kraft, welche an diesen Orten vom Himmelsgewölbe allein ausgeht, ebenfalls bezogen auf die als Einheit genommene, vom Sonnenschein auf der Melville-Insel hervorgebrachten Wirkung sich verhält wie 8.9 : 16 : 18.1.

Eine Vergleichung der Columnen III und IV zeigt auch, dass bis zur Breite von Heidelberg herab die vom Himmelsgewölbe ausgehende chemische Kraft merkwürdigerweise grösser ist, als die von den directen



Sonnenstrahlen gelieferte. Zu Heidelberg ist sie nur wenig grösser, zu Petersburg schon fast verdoppelt und auf der Melville-Insel sogar beinahe zehnmal so gross.

### 3. Chemische Wirkungen der einzelnen Bestandtheile des Sonnenlichtes.

Da durch das Glas ein erheblicher Theil der chemisch wirkenden Strahlen ausgelöscht wird, so haben Bunsen und Roscoe bei Untersuchung der chemischen Wirkungen der einzelnen Bestandtheile des Sonnenlichtes Linsen und Prismen von Quarz angewendet. Da ferner die chemischen Wirkungen der einzelnen Theile des Sonnenspectrums auch von der Dicke der Luftschicht abhängen, welche das zu untersuchende Sonnenlicht vor seiner Zerlegung durchstrahlt, so haben Bunsen und Roscoe ihre Beobachtungen so rasch hinter einander ausgeführt, dass sich während derselben die Zenithdistanz der Sonne nur wenig ändern konnte.

Zu den Versuchen wählten Bunsen und Roscoe<sup>1)</sup> einen vollkommen wolkenlosen Tag und reflectirten das Sonnenlicht mittelst eines Spiegels aus Spiegelmetall durch einen engen Spalt auf den Spectroskop. Das erzeugte Spectrum fingen sie auf einem mit einer Lösung von schwefelsaurem Chinin bestrichenen weissen Schirme auf, um den ultravioletten Theil sammt den Frauenhofer'schen Linien darin dem Auge sichtbar zu machen. Der Schirm war mit einem Spalt versehen, durch welchen nur gerade der zur Untersuchung bestimmte Theil des Spectrums auf das 1–2 m entfernt stehende Insolationsgefäss geworfen wurde. Auf dem Schirm befand sich noch eine Millimeter-Eintheilung, an welcher die Distanz der Linien abgelesen und der zu untersuchende Theil des Spectrums orientirt werden konnte. Zur Orientirung benützten sie ein von Stokes gezeichnetes Spectrum (s. Figur 14); sie theilten dasselbe von der Linie *A* bis zur äussersten von Stokes beobachteten *W* in 160 Theile und bezeichneten die Lage und Breite der Lichtbündel, deren Wirkung auf das Insolationsgefäss gemessen wurde, in folgender Weise: Sollte z. B. die Breite eines Lichtbündels angegeben werden, welches von der Abscisse 20·5 bis zur Abscisse 34 reichte, so bezeichneten sie die nach der Linie *A* liegende Grenze mit  $\frac{1}{3}DE$  und die nach Linie *W* hin liegende mit  $\frac{3}{4}bF$  und die Linie, welche das Bündel in der Mitte halbirte, also die Stelle des Spectrums, auf welche sich die beobachtete chemische Wirkung bezog, mit  $\frac{1}{3}DE$  bis  $\frac{3}{4}bF$ . Die Breite des Lichtbündels, in welches das Insolationsgefäss vollkommen eintauchte, betrug circa  $\frac{8}{100}$  der ganzen Länge des Spectrums. Die Werthe einer Versuchsreihe, welche am 14. August 1857 bei vollkommen heiterem Himmel 0·7494 m Barometerstand zu Heidelberg ausgeführt wurde, sind nun in der nachfolgenden Tabelle niedergelegt.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. Bd. 108, pag. 267.



Tabelle X.

Nummer der Beob- achtung	Beobachtungszeit  wahre Sonnenezeit	Untersuchte Stelle  des Spectrums	Beob- achtete chem. Wirkung	Chem. Wir- kungen auf diejenige re- ducirt, welche von der Sonne um 12 <sup>h</sup> aus- geübt wurde
1	10 <sup>h</sup> 54 a. m.	von $\frac{3}{5} GH$ bis $J$	48·80	52·7
2	10 58	$\frac{1}{5} DE$ „ $E$	1·27	1·3
3	11 4	„ $C$ „ $\frac{1}{2} DE$	0·47	0·5
4	11 8	„ $N_1$ „ $\frac{3}{4} QR$	18·28	18·9
5	11 13	„ $\frac{1}{2} RS$ „ $\frac{2}{3} ST$	2·03	2·1
6	11 41	„ $\frac{3}{4} ST$ „ $\frac{2}{3} UV$	1·27	1·2
7	11 47	„ $\frac{1}{2} N_1 Q$ „ $\frac{1}{3} RS$	11·73	12·5
8	11 50	„ $\frac{3}{4} ST$ „ $\frac{2}{3} UV$	1·02	
9	11 54	„ $\frac{4}{5} JM_1$ „ $N_1$	37·87	38·6
10	11 57	„ $H_1$ „ $\frac{3}{4} JM_1$	57·42	
11	(12) 0 1 p. m.	„ $H_1$ „ $\frac{3}{4} JM_1$	52·30	55·1
12	0 4	„ $\frac{1}{5} GH$ „ $H$	61·38	60·5
13	0 7	„ $\frac{1}{5} FG$ „ $G$	27·64	
14	0 16	„ $\frac{1}{5} FG$ „ $G$	28·74	28·4
15	0 20	„ $\frac{3}{4} DE$ „ $F$	1·39	1·4
16	0 25	„ $\frac{1}{2} N_1 Q$ „ $\frac{1}{3} RS$	13·19	
17	0 32	„ $\frac{1}{2} N_1 Q$ „ $\frac{1}{3} RS$	12·41	
18	0 40	„ $G$ „ $\frac{4}{5} GH$	53·78	54·5
19	0 42	„ $\frac{1}{5} GH$ „ $H$	58·74	
20	0 45	„ $\frac{3}{5} GH$ „ $J$	53·9	

Bunsen und Roscoe berechneten die am Heliostatenspiegel von der Einheit des auffallenden Lichtes zu Anfang und zu Ende der Versuche reflectirte Lichtmenge und erhielten die Werthe 0·643 und 0·642, welche so wenig von einander abwichen, dass die durch Spiegelreflexion hervorgebrachten Lichtunterschiede vernachlässigt werden konnten, ohne die Fehlergrenze der Beobachtungen zu überschreiten.

Für die Zeit der Beobachtungen gab die Rechnung folgende Zenithdistanzen der Sonne:

10 <sup>h</sup> 54' a. m.	37° 35'
12 <sup>h</sup> 0' „ „	35° 13'
12 <sup>h</sup> 45' p. m.	36° 16'

Die zu diesen Zeiten herrschenden chemischen Intensitäten der Sonnenstrahlen nach der Formel V

$$S = 318 \cdot 3 \times 10 \frac{0 \cdot 4758 P}{\cos \varphi}$$

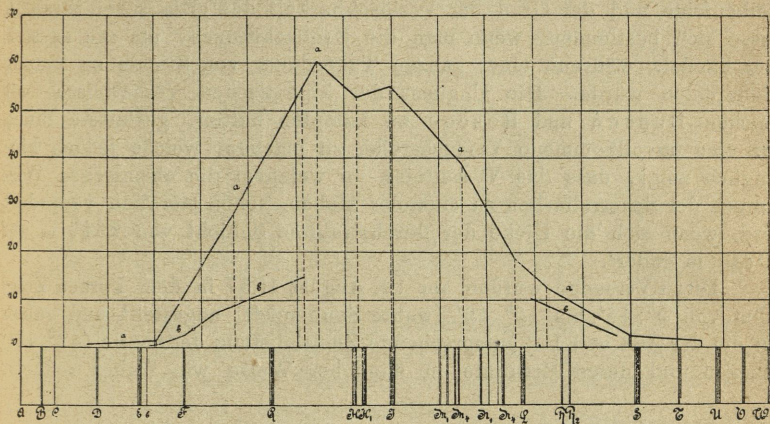
berechnet, verhielten sich wie 1·002 : 1·000 : 1·016.

Obwohl auch diese Zahlen wenig variiren, glaubten Bunsen und Roscoe die daraus entspringenden kleinen Fehler nicht vernachlässigen zu sollen und haben daher sämmtliche Beobachtungen auf die um 12 Uhr von der Sonne ausgeübte chemische Wirkung reducirt. Die Mittel aus dem so bestimmten Werth sind in obiger Tabelle X, Column V, enthalten.



In dem beiliegenden Diagramm (Fig. 14) gibt die Linie *aaaaa* eine graphische Darstellung der relativen chemischen Wirkung, welche die einzelnen Stellen des Spectrums des nur durch Luft und Quarz hindurchgegangenen Sonnenlichtes in völlig reinem Chlorknallgas her-

Fig. 14.



vorbringt. Man sieht, dass die Wirkung mehrere Maxima hat, von denen das grösste bei  $\frac{1}{5}$  GH bis H, und das darauffolgende bei J liegt und dass die Wirkung nach dem rothen Ende hin rascher und regelmässiger abnimmt als nach dem ultravioletten Ende hin.

Die Sonne, welche das Licht zu diesen Spectralversuchen liefert, stand  $35^{\circ} 13'$  vom Zenith entfernt. Denkt man sich die Atmosphäre überall von gleicher Dichtigkeit, welche dem Druck  $0.76$  m und  $0^{\circ}$  C. entspricht, so war ihre senkrechte Höhe während des bei obigen Versuchen herrschenden Barometerstandes von  $0.7494$

$$\frac{0.7494}{0.000095084} = 7881 \text{ m}^1)$$

und die Weglänge, welche die Strahlen bei den Versuchen in dieser Atmosphäre durchliefen

$$\frac{7881}{\cos 35^{\circ} 13'} = 9647 \text{ m.}$$

Bunsen und Roscoe haben gefunden, dass die Sonnenstrahlen, welche zu verschiedenen Tageszeiten eine und dieselbe Chlorschicht durchstrahlen, in ihren chemischen Wirkungen nicht auf gleiche Weise geschwächt werden. Dies beweist, dass die Strahlen verschiedener

<sup>1)</sup> Die senkrechte Höhe der Atmosphäre für den Fall, als ihre Dichtigkeit überall dem Drucke  $0.7494$  und der Temperatur  $0.0$  entsprechend wäre, lässt sich leicht aus dem specifischen Gewichte der Luft und des Quecksilbers berechnen. Nimmt man nach Regnault für das Verhältniss des specifischen Gewichtes von Luft und Quecksilber die Zahl  $0.000095084$  an, so ergibt sich wie

$$\text{oben } \frac{0.7494}{0.000095084} = 7881 \text{ m.}$$



chemischer Färbung in verschiedenem Grade von der Atmosphäre ausgelöscht werden <sup>1)</sup>. Die oben mitgetheilten Versuche können daher nur für das Sonnenlicht gelten, welches eine 9647 m dicke Luftschicht von 0<sup>0</sup> und 0.76 m durchstrahlt hat. Für Luftschichten von anderer Dicke muss das Verhältniss, welches zwischen der chemischen Wirksamkeit der verschiedenen Spectralfarben besteht, ein anderes werden <sup>2)</sup>. Die Reihenfolge und der Grad der Verlöschbarkeit der chemischen Strahlen liesse sich bestimmen, wenn man die Beobachtungen, um die es sich hier handelt, während einer ganzen Tagesdauer von Stunde zu Stunde wiederholen würde. Die Ungunst der klimatischen Verhältnisse, mit welchen Bunsen und Roscoe zu kämpfen hatten, gestattete ihnen nur eine unvollkommene Versuchsreihe zu machen, welche jedoch hinlänglich zeigt, dass das Verhältniss, in welchem die chemischen Wirkungen der Spectralfarben zu einander stehen, schon merklich verändert wird, wenn sich die Dicke der durchstrahlten Schicht von 9647 m auf 10735 m ändert.

Diese Versuche wurden am 14. August 1857 in dem kurzen Zeitraum von 9<sup>h</sup> 44' bis 10<sup>h</sup> 19' (wahre Sonnenzeit) angestellt und gaben auf die der Zeit von 10<sup>h</sup> entsprechende Zenithdistanz der Sonne (42<sup>0</sup> 46') bezogen und deren Resultate in ähnlicher Weise wie früher reducirt

---

<sup>1)</sup> Damit in Uebereinstimmung stehen die Ergebnisse der photographischen Spectralbeobachtungen, welche Dr. H. W. Vogel im adriatischen, rothen und indischen Meere machte. Er sagt hierüber:

„Früh 7 Uhr zeigte sich gewöhnlich eine Wirkung im Indigo und Blau, am kräftigsten bei *G* nach *F* und *H* hin abnehmend und in der Regel vor *F* und *H* verschwindend. Daneben zeigte sich stets eine sehr merkliche Gelbwirkung am kräftigsten in *D*, sehr schnell in Orange abnehmend, langsam nach *E* in Grün hin. Eine Wirkung der ultravioletten Strahlen konnte um diese frühe Stunde zwischen Brindisi und Ceylon nicht wahrgenommen werden. Nur am 2. März (rothes Meer 24<sup>0</sup> 3' n. Br.), dem heitersten Tage der Reise, und am 9. März (im indischen Meer 10<sup>0</sup> 5' n. Br.) trat eine Wirkung bis *H*“ deutlich hervor. Mit vorrückender Tagesstunde vermehrte sich die Intensität im Indigo ganz beträchtlich, im geringeren Grade im Grün und Gelb. Zugleich traten die ultravioletten Strahlen in Wirkung; um Mittag erreichte die Wirkung an allen Stellen die höchste Intensität.

„Sehr merkwürdig war die chemische Lichtintensität am 5. März (13<sup>0</sup> 32' n. Br.) bei wolkenfreiem Himmel; an diesem Tage war die chemische Wirkung des Gelb eine höchst energische den ganzen Tag über; sie überstieg weit die Wirkung des Blau und Violett früh Morgens 7 Uhr in dem Grade, dass Blau überhaupt gar keine Wirkung zeigte. An diesem Tage war demnach die Durchsichtigkeit der Luft für Gelb sehr bedeutend, die für Blau und Violett sehr gering; letztere besserte sich erst in den Nachmittagsstunden.“ (Poggendorffs Annalen für Phys. u. Chem. Bd. 156, pag. 319.)

<sup>2)</sup> Fave und Silbermann (s. Phot. News 1858, p. 63) haben auch die Wirkung der farbigen Strahlen des Spectrums auf ein Gemisch von Chlor und Wasserstoff beobachtet. Sie benutzten hiezu 50 schmale Glasröhrchen, welche in aufrechter Stellung über einem schmalen Troge mit Salzwasser befestigt waren. Das Chlorknallgas in den Röhren war hiebei durch das Salzwasser gegen die äussere Luft abgeschlossen; die Höhe, auf welcher das Salzwasser während der Belichtung in den Röhren stieg (in Folge der Bildung von Salzsäure), gab einen Massstab für die chemische Wirkung. Sie fanden die grösste Wirkung des Morgens bei *H*, um 9 Uhr Vormittags bei *G*, des Abends bei *F*.



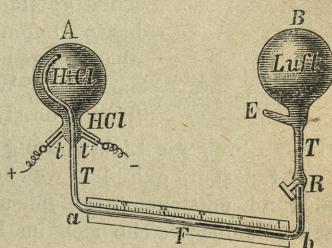
folgende Werthe, welche in der Fig. 14 durch die Curvenstücke *bb* graphisch dargestellt erscheinen<sup>1)</sup>.

Tabelle XI.

Nummer der Beobachtung	Beobachtungszeit	Untersuchte Stelle des Spectrums	Chem. Wirkung auf jene bezogen, welche um 10 <sup>n</sup> ausgeübt wurde
1	9 <sup>h</sup> 44'	$\frac{3}{5} GH - J$	14·5
2	9 48	$N_3 - R_2$	10·1
3	9 54	$\frac{1}{10} R_2 S - \frac{1}{5} S T$	2·4
4	9 59	$\frac{1}{2} S T - U$	0·0
5	10 4	$G - \frac{4}{5} GH$	13·0
6	10 8	$F - \frac{3}{4} FG$	7·1
7	10 11	$6 - \frac{1}{2} FG$	3·2
8	10 15	$\frac{1}{2} DE - \frac{3}{4} EF$	0·4

H. Dufour's<sup>2)</sup> (1880) Photometer gründet sich, sowie jene Draper's, Bunsen's und Roscoe's, auf Messung der Veränderungen, welche das Licht auf ein Gemisch von Chlor und Wasserstoff ausübt. Dufour bestimmt aber nicht die chemische Lichtintensität nach der Volumsveränderung, welche in Folge Bildung von Salzsäure im Insulationsgefäß eintritt, sondern nach der Stärke eines elektrischen Stromes, welcher durch seine zersetzende Wirkung auf die vom Lichte gebildete Salzsäure die Wirkung des Lichtes gleichsam zu balanciren im Stande ist.

Fig. 15.



Sein Apparat besteht aus zwei Glasballons *A* und *B* (Fig. 15), ähnlich jenen in Rumford's Thermoskop, aber eher etwas grösser, welche durch ein Glasrohr *T* mit einander communiciren. In den zwei Halsen *t* und *t*<sub>1</sub> des Ballons *A*, welcher eine geringe Menge Salzsäure enthält, sind zwei als Elektroden wirkende Kohlencylinder luftdicht befestigt; ebenso luftdicht ist auch das Glasrohr *T*, welches im Innern des Ballons, der Krümmung desselben folgend, sich fortsetzt, angepasst.

Der zweite Ballon *B*, welcher am anderen Ende des Rohres *T* angeblasen ist, enthält Schwefelsäure, welche durch den Hals *E* eingefüllt wird; der Glashahn *R* vermittelt oder unterbricht die Communication zwischen den Ballons *A* und *B*.

<sup>1)</sup> Da diese Werthe mit einem Lichtbündel von anderen Dimensionen ausgeführt wurden, sind sie mit den oben angegebenen Werthen nur ihren relativen Verhältnissen nach vergleichbar.

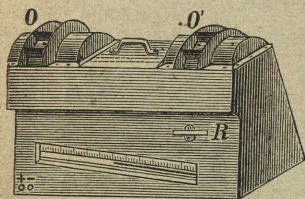
<sup>2)</sup> Phot. News 1881, p. 158; aus „Le monde de la science et de l'industrie.“



Der untere Theil *ab* des Rohres *T* hat die in der Fig. 15 angedeutete geneigte Lage und einen inneren Durchmesser von 1 mm; dieser Theil ist in Cubikcentimetern graduirt.

Zur Herstellung der empfindlichen Gasmischung im Ballon *A* ist eine mehrstündige Wirkung des elektrischen Stromes nothwendig, welche, indem sie einen Theil der Salzsäure zerlegt, eine Flüssigkeit hinterlässt,

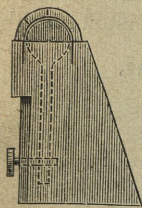
Fig. 16.



welche gierig die durch das Licht gebildete gasförmige Salzsäure absorbiert. Wenn die Gasmischung die nöthige Empfindlichkeit erlangt hat, wird die Schwefelsäure in den Ballon *B* eingegossen und hierauf das Rohr *E* zugeschmolzen; hiebei muss Sorge getragen werden, dass das Volumen der Luft, welches in *B* verbleibt, ganz gleich ist jenem der empfindlichen Gleichung in *A*.

Das ganze Instrument ist in einem geschwärzten Kasten (Fig. 16) eingeschlossen, aus welchem der Griff des Hahnes *R* (Fig. 17) herausragt; behufs Ablesung der stattfindenden Wirkungen

Fig. 17.



ist der Kasten an der dem Theile *ab* des Rohres *T* entsprechenden Stelle eingeschnitten. Hinter dem Rohre wird der lichtdichte Abschluss durch ein schwarzes Tuch gebildet. Die Insolation findet durch die regulirbaren Oeffnungen *OO'* statt, welche während der Beobachtungen immer die gleiche Grösse haben müssen, damit die Wirkungen der Temperatur sich auf beide Theile des Instrumentes gleichmässig äussern können.

Durch die Lichtwirkung wird aus einem Theile des Gasgemisches in *A* Salzsäure gebildet, welche augenblicklich absorbiert wird; durch die hiedurch entstehende Volum- und Druckverminderung wird die Schwefelsäure-Säule, welche sich im Rohre *T* befindet, von rechts nach links vorrücken. Wird nun, um den Ueberdruck der Schwefelsäure zu balanciren, ein elektrischer Strom durch die Salzsäure geleitet, stark genug, um eine Menge Salzsäure zu zerlegen, gleich jener, welche fortwährend durch die Lichtwirkung gebildet wird, so wird die Schwefelsäure-Säule stationär bleiben.

Zur Messung der chemischen Intensität des Lichtes ist daher nichts weiter nothwendig, als die Stärke des elektrischen Stromes zu bestimmen, welcher für jeden Fall im Stande ist, das gestörte Gleichgewicht wieder herzustellen. Diese Massbestimmungen, welche nur relativ sein können, lassen sich nach *Dufour* auch nach einer anderen Methode vornehmen. Man lässt nämlich einen elektrischen Strom auf die Flüssigkeit in *A* einwirken, welcher genügend stark ist, um die Schwefelsäure-Säule, bis z. B. zum *O*-punkt der Scala zurückzudrängen. Der Strom wird dann unterbrochen und die Zeit gemessen, welche bei stattfindender Lichteinwirkung von der Säule benöthigt wird, um bis zu einem gewissen Scalentheile, z. B. Grad 20 vorzurücken. Je stärker die Lichteinwirkung, desto rascher, je schwächer, desto langsamer wird diese Vorrückung



stattfinden. Die hiezu verwendete Zeit kann nun als Mass zur Bestimmung der Lichtintensität dienen.

Dufour theilt einige, nach beiden Methoden erhaltene Resultate mit, welche in den folgenden Tabellen zusammengestellt wurden.

Tabelle XII.

Zeit der Beobachtung	Intensität des elektrischen Stromes, um der Lichtwirkung das Gleichgewicht zu halten	Witterung
8 <sup>h</sup> 20 <sup>m</sup> a. m.	0·041	Himmel ganz bewölkt
8 30	0·037	Nebel
8 35	0·053	
9 55	0·113	klar
10	0·103	
10 5	0·097	} Der Rauch eines Schornsteines zog über den Beleuchtungsort grauer Himmel
11 5	0·079	

Zeit der Beobachtung	Zeit, welche die Schwefelsäure-Säule brauchte, um bis zu einem bestimmten Ort vorzurücken.	Witterung
4 <sup>h</sup> 25 <sup>m</sup> p. m.	34 <sup>sec.</sup>	} theilweise bewölkter Himmel mit Regenschauer
4 30	37	
4 35	54	} bewölkter Himmel; Sonne unsichtbar
4 36	62·5	
4 40	219	} sehr dunkle Wolken; Regen Regen; etwas heller
4 55	185	
5	108	} Regen schwach; Himmel heitert sich auf

### III. Methoden zur Messung der chemischen Intensität des Lichtes mittelst lichtempfindlicher photographischer Papiere.

#### A. Normalfarben-Photometer.

Jordan <sup>1)</sup> (1838) scheint der Erste gewesen zu sein, welcher die Färbungen, welche Chlorsilberpapier im Lichte annimmt, zur Beurtheilung der Intensität des Sonnenlichtes benützen wollte. In einer Schrift: „On a new mode of registering the indications of meteorological instruments“, welche im Jahre 1838 publicirt wurde, wird nach einer Beschreibung der Methode, die Indicationen des Thermometers

<sup>1)</sup> Journ. of the Phot. Soc. Bd. I, pag. 81. R. Hunt: On methods for measuring the variations in the chemical action of the solar rays. — Phot. News 1858, pag. 139.



und Barometers zu verzeichnen, bemerkt: „Die lichten und dunklen Partien des Papiere zeigen die Höhe der Quecksilbersäule an und die Schwankungen in der Intensität der Schattirungen entsprechen den Schwankungen in der Intensität des Lichtes, welches das Instrument trifft, so zwar, dass es dem doppelten Zwecke entspricht, einerseits die Höhe der Quecksilbersäule, anderseits die Zeit jeder vorüberziehenden Wolke anzuzeigen.“ Dieses Factum veranlasste ihn zur Construction eines Instrumentes, welches er „Heliograph“ zu bezeichnen vorschlug, und dessen Zweck es war, die Lichtintensität in jeder Minute anzuzeigen und dieselbe auch selbstthätig zu reguliren.

Im Jahre 1839 publicirte Jordan eine neue Schrift: „Description of a new arrangement of the Heliograph for registering the intensity of solar light“, und detaillirt in derselben den Plan, die Verzeichnungen des Instrumentes numerisch abzuschätzen.

J. Herschel<sup>1)</sup> beschrieb zwei Jahre später (1840) in einer Abhandlung, betitelt: „On the chemical action of the rays of the solar spectrum“, einen „Actinograph“ oder ein selbstregistrirendes Photometer für meteorologische Zwecke. Er sagt hierüber: „Die Bedingungen, welche ein derartiges, für Meteorologen, Botaniker und Physiologen so wichtiges Instrument erfüllen muss, sind zweierlei Art; es soll:

1. Ein permanentes, am besten selbstvergleichbares Register von der jeweiligen momentanen Stärke des zerstreuten Tageslichtes der dem Beobachter sichtbaren Himmelsfläche liefern, und

2. ein ähnliches Register von der Intensitätsdauer und Unterbrechung des Sonnenlichtes geben, oder wenn die Sonne nicht scheint, von der Intensität des Lichtes jenes Punktes des bewölkten Himmels, hinter welchem sich gerade die Sonne befindet.“

Diese zwei Instrumente, der „Heliograph“ und „Actinograph“, waren in vielen Beziehungen einander ähnlich. Hohle Cylinder mit einem verticalen Schlitz drehten sich mittelst eines Uhrwerkes um einen mit Chlorsilberpapier überzogenen inneren Cylinder, so zwar, dass der Schlitz sich immer auf der der Sonne entgegengesetzten Seite befand<sup>2)</sup>.

Hunt<sup>3)</sup> construirte später ein Instrument nach ähnlichen Principien. Es bestand aus zwei 30 cm von einander abstehenden Cylindern, welche durch ein Uhrwerk in Bewegung gesetzt wurden und über die ein Kautschukleinwandstreifen ohne Ende gezogen war; auf diesem Leinwandstreifen war das empfindliche Papier befestigt. Die Belichtung fand durch die Oeffnungen einer Messingplatte statt; diese bestanden (siehe Fig. 18) aus einem dreieckigen, durch Querleisten in 11 Felder getheilten Ausschnitte (a) und einer Reihe übereinander liegender kleiner Löcher. Die Oeffnungen der 11 Felder standen im

<sup>1)</sup> Philosoph. Transaction 1840, pag. 46. — Phot. News 1858, pag. 139.

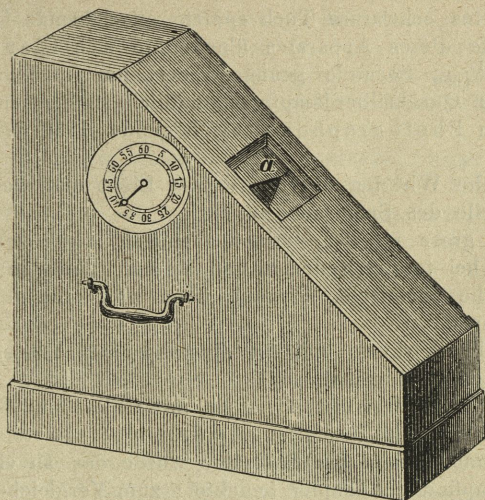
<sup>2)</sup> J. Herschel, Jordan und Andere glaubten mittelst der durch das Licht auf Chlorsilberpapier erhaltenen Schwärzungen die optische Lichtintensität bestimmen zu können, indem sie wahrscheinlich die dem Auge am hellsten erscheinenden Strahlen auch für die chemisch wirksamsten hielten.

<sup>3)</sup> Journal of Phot. Soc. Bd. I (1854), pag. 82 und Phot. News Bd. I. (1858), pag. 151.



Verhältniss 10 : 20 : 30 : ... 60, jener der Löcher wie 1 : 2 : 3 : ... 5; nachdem nun der Papierstreifen während 24 Stunden eine vollständige Umdrehung machte, wurde jeder Punkt desselben, welcher unter dem kleinsten Loche vorüberfuhr, 1 Minute, jeder Punkt, welcher unter dem weitesten

Fig. 18.



Felde des Ausschnittes zu liegen kam, 60 Minuten der Lichtwirkung ausgesetzt. Das Maximum der Lichtstärke trat ein, wenn das Papier unter dem kleinsten Loche noch geschwärzt wurde; das Minimum, wenn es unter der weitesten Oeffnung sich kaum färbte. Der Apparat wurde schief gegen den Horizont gestellt, so zwar, dass das Licht einer Himmelszone von über  $45^{\circ}$  dasselbe treffen konnte. Das empfindliche Papier wurde durch Tränken von Papier in einer Lösung von Silberoxyd in Ammoniak bereitet.

Percy und Shaw<sup>1)</sup> benützten Anfangs die Schwärzung, welche Chlorsilberpapier, von einer Chlor-Atmosphäre eingeschlossen, im Lichte annimmt, als rasches Mittel, um die Lichtintensität annähernd zu schätzen; später verwendeten Percy und Gray hiezu Chlorsilber, welches sich in einer mit Chlorgas gefüllten Glasröhre befand. Bei Lichteinwirkung schwärzte sich das Chlorsilber, wurde aber im Dunkeln wieder weiss. Aus dem Grade der Schwärzung schlossen sie auf die Intensität des Lichtes.

Claudet<sup>2)</sup> construirte (1858) nach ähnlichen Principien wie Herschel und Hunt ein Photometer, welches er „Photographometer“ nannte; dasselbe sollte nicht nur ermöglichen, die Intensität der Sonnenstrahlen zu verschiedenen Zeiten, sondern auch die Empfindlichkeit von photographischen Platten und Papieren mit einander zu vergleichen. Die Platte oder das Papier wurde an die untere Seite

<sup>1)</sup> Journ. of Phot. Soc. Bd. I, pag. 84.

<sup>2)</sup> Phot. News. Bd. I, pag. 163, und London, Dublin, Edinburgh. Phil. Mag. S. 3, Bd. 33, pag. 329.



einer schiefen Ebene gelegt und mit einer Metallplatte bedeckt, welche mit einer horizontalen Reihe von runden Oeffnungen versehen war. Eine zweite Platte, welche an den mit der ersten Platte correspondirenden Stellen mit den Löchern von 1 . 2 . 4 . . . 64 mm versehen war, liess sich auf der schiefen Ebene auf- und abschieben und sehr rasch über die das empfindliche Papier deckende Platte führen. Ein an der Schiebepatte befestigtes schwarzes Tuch sperrte alles fremde Licht ab.

Mit Hilfe dieses Apparates überzeugte sich Claudet beispielsweise, dass  $\frac{1}{1000}$  Secunde genügend sei, um im Sonnenlichte Jod-Bromsilber für Quecksilberdämpfe empfindlich zu machen. Er glaubte, dass mit dem Photographometer folgende Fragen gelöst werden könnten:

1. Welche Wirkung übt das weisse Licht und welche jedes der einzelnen Theile des Spectrums aus?
2. Wie gross ist der Verlust chemisch wirksamer Strahlen bei gewöhnlicher, bei totaler Reflexion und bei der Refraction durch Linsen?
3. Welche chemische Wirkung üben die Strahlen verschiedener Lichtquellen aus?
4. Welche Wirkung übt der Zustand der Atmosphäre auf die chemisch wirkenden Strahlen aus?

Boisin<sup>1)</sup> (1860) verwendete ein mit Chlor- und Bromsilber präparirtes Papier und als Insulations-Apparat eine cassettenähnliche Vorrichtung. Durch Oeffnen des Schiebers wurde das an einer Glasplatte angepresste empfindliche Papier belichtet; zum Vergleiche der erzielten Färbung diente eine angenommene Normalfarbe, welche auf der Glasplatte in zwei Streifen rechts und links des freien Raumes für das empfindliche Papier aufgetragen war.

Die Versuche der vorgenannten Experimentatoren, die chemische Lichtstärke durch photographische Schwärzungen in allgemein vergleichbarem Masse zu messen, musste jedoch scheitern, da es damals noch nicht gelungen war:

1. Eine photographische Schicht von halbwegs gleicher Empfindlichkeit herzustellen und
2. eine gesetzmässige Abhängigkeit der Schwärzung von der Expositionszeit und der Lichtstärke aufzufinden.

Bunsen und Roscoe<sup>2)</sup> beschäftigten sich mit der Lösung dieser Aufgabe und begannen damit, die Frage zu erledigen, ob die photographische Schwärzung mit der wirkenden Lichtmenge in weiteren Grenzen proportional erfolge. Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben<sup>3)</sup>:

1. Dass bei äusserst schwachen Schwärzungen der photographischen Schicht noch sehr kleine Unterschiede in der Schwärzung durch das

<sup>1)</sup> Phot. News. 1860, pag. 402.

<sup>2)</sup> Poggendorff Annalen für Phys. und Chem. IV. Reihe. Bd. 27, pag. 530.

<sup>3)</sup> Zur Messung des Grades der Schwärzung benützten sie eine rotirende Scheibe mit schwarzen und weissen Sektoren, deren Verhältniss zu einander beliebig verändert werden konnte. Liessen sie beispielsweise  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{2}{10}$ ,  $\frac{3}{10}$  etc. der Scheibenoberfläche aus schwarzen Sektoren bestehen, so erhielten sie die entsprechenden Schwärzungen mit  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{2}{10}$ ,  $\frac{3}{10}$  etc.



Auge wahrgenommen werden können, bei intensiven Schwärzungen dagegen eine Schätzung nicht mehr möglich ist, und

2. dass bei Anwendung von photographischem Papiere zwischen den wirkenden Lichtintensitäten und den dadurch in gleichen Zeiten erzeugten Schwärzungen keine Proportionalität besteht<sup>1)</sup>.

Sie verzichteten daher von vorn herein auf jede Messung, welche sich auf eine Schätzung verschiedener Schwärzungen stützen würde, und untersuchten, ob nicht gleiche, durch verschiedene Lichtstärken in verschiedenen Zeitdauern hervorgebrachte Schwärzungen einen erfolgreichen Anhalt zu solchen Massbestimmungen darbieten könnten.

Dieser Fall wäre dann möglich gewesen, wenn für den von Malaguti<sup>2)</sup> hypothetisch angenommenen und von Hänel<sup>3)</sup> innerhalb enger Grenzen ( $1-2^{1/2}$  wechselnder Lichtstärke) annähernd als richtig befundene Satz: „Gleichen Producten der Lichtstärke und Insolationsdauer entsprechen gleiche Schwärzungen“, innerhalb möglichst weiter Grenzen eine allgemeine Gültigkeit sich hätte nachweisen lassen.

Zu diesem Behufe war es nothwendig:

1. Sehr kleine Zeitdauern der Insolation noch mit grosser Genauigkeit zu messen und den Punkt gleicher Schwärzung scharf zu bestimmen, und

2. Eine Reihe constanter, möglichst weit von einander abliegender, genau messbarer Lichtstärken herzustellen, um mittelst derselben photographische Schwärzungen erzeugen zu können.

Zur Erfüllung der ersten Bedingung benützten sie den von ihnen erfundenen Pendel-Apparat.

3. Das eiserne Gestell Fig. 19 trägt die durch drei Stellschrauben horizontal zu stellende Metallplatte A, in der sich ein in der Zeichnung schwarz dargestellter, 15 mm breiter und 190 mm langer Schlitz befindet, über welchem ein äusserst dünnes, oben von *b* bis *c* geschwärztes Glimmerblatt *bcd* liegt, das bei *d* an der kreisförmigen Trommel *E* des Pendels *F* befestigt ist. Versetzt man das Pendel in Schwingungen, so wird das Glimmerblatt, welches sich auf der Trommel auf- und abwickelt, bei jeder Schwingung fortgezogen und wieder über den Schlitz geschoben; dieser wird dadurch an jedem Punkte seiner ganzen Länge nach eine verschieden lange Zeit insolirt werden.

Will man mittelst dieses Apparates ein sensibles Papier in verschiedenen Zeiten dem Lichte aussetzen, so klebt man dasselbe auf

<sup>1)</sup> Von diesem Ergebnisse der Untersuchungen Bunsen's und Roscoe's scheinen jene keine Ahnung gehabt zu haben, welche das Gesetz aufstellten, „dass die Intensität der Farbe des belichteten Papiere der Intensität und Dauer der Lichteinwirkung direct proportional sei.“ (Siehe Phot. News. 1880, pag. 2.)

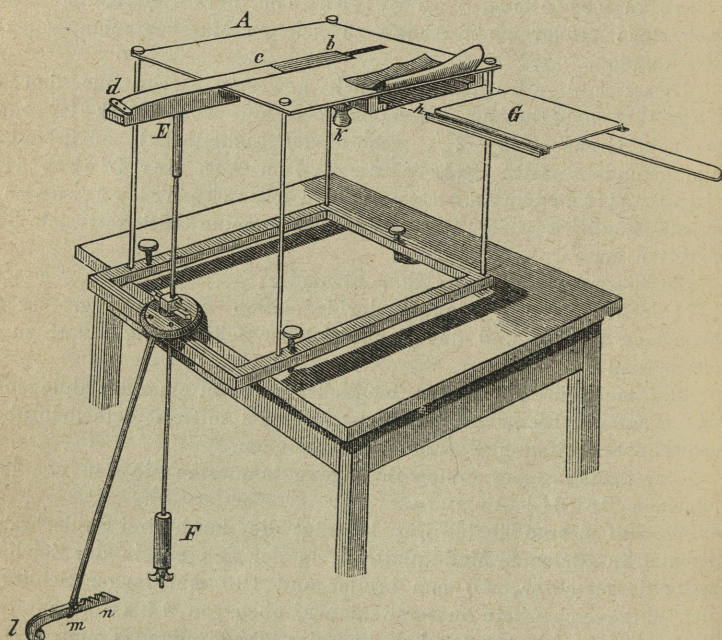
<sup>2)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. Bd. 62, pag. 5.

<sup>3)</sup> Messungen über die Absorption der chemischen Strahlen des Sonnenlichtes. Abhandlungen der k. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig, 1862, Bd. 9, pag. 55.



den mit weissem Papier überzogenen Metallschieber *G* mit etwas Mundleim fest, deckt einen zweiten übergreifenden, das Papier nicht berührenden, schwarz angestrichenen Metallschieber darüber und führt diese Vorrichtung in das unter dem Schlitz befindliche, dem Lichte unzugängliche Schubfach *h* ein, vor dessen vorderer Oeffnung ein schwarzer Tuchstreifen zur Abhaltung des Lichtes herabgelassen wird.

Fig. 19.



Ist der obere Schiebedeckel entfernt, so darf man nur noch die Schraube *k* etwas anziehen, um das Papier so gegen den Schlitz anzudrücken, dass die möglichst dünn gearbeiteten Ränder des Schlitzes dicht genug auf dem Papiere anschliessen, um ein seitliches Eindringen des Lichtes zu verhindern. Durch Empordrücken des Hebels *nm l* bei *l* wird das Pendel aus dem Sperrhaken bei *m* ausgelöst und nach Vollführung einer Schwingung von dem zweiten vorderen Sperrhaken bei *n* wieder festgehalten. Will man die Insulationszeiten verdoppeln oder überhaupt vervielfachen, so wiederholt man die Schwingung ein- oder mehrmal, indem man jedesmal zuvor die Pendelstange, durch eine Hebung nach *l* hin, in den oberen Sperrhaken hat einspringen lassen. Um das Auslösen und wieder Einfangen des Pendels nach einer jeden Schwingung leicht und sicher zu bewerkstelligen, ist der Hebel ein- für allemal durch ein kleines, bei *l* angebrachtes Gewicht so balancirt, dass der Hebelarm *nm* nur wenig leichter ist als der Hebelarm *l*. Bunsen und Roscoe erhielten mittelst dieses Instrumentes gleichmässig ver-



laufende, abgetonte Streifen, bei welchen jenes Ende, welches zuerst vom Glimmerblättchen entblösst wurde, am längsten, das entgegengesetzte Ende hingegen nur momentan belichtet wurde. Die Lage eines jeden Punktes des Streifens war durch eine seitwärts angebrachte Millimeterscala im Vorhinein bestimmt, die Insolationsdauer eines jeden Punktes liess sich aus der Schwingungsdauer und Amplitude des Pendels berechnen <sup>1)</sup>.

Nachdem es mittelst des eben beschriebenen Apparates möglich geworden war, die gleichen Schwärzungen entsprechenden Insolationszeiten auf  $\frac{1}{100}$  Sekunde genau zu messen, wurde behufs Erfüllung der zweiten Bedingung in einem finsternen Raume durch verschiedene grosse Löcher einer Messingplatte das Sonnenlicht auf photographisches Papier fallen gelassen. Die hiedurch erzeugten Schwärzungen, welche unabhängig vom Stande der Sonne und der Durchsichtigkeit der Atmosphäre der Fläche der Löcher proportional waren, wurden mit dem im Pendel-Apparate abgetonten Streifen verglichen und die Punkte gleicher Schwärzung bestimmt. Sowohl durch Rechnung, als auch durch eine Reihe Beobachtungen wurde festgestellt, dass selbst bei Lichtintensitäten, welche um das 25fache variirten, also innerhalb sehr weiter Grenzen, der oben angeführte Satz seine Gültigkeit bewahrt und daher dahin formulirt worden kann:

Dass innerhalb sehr weiter Grenzen gleichen Producten aus Lichtintensität und Insolationsdauer gleiche

<sup>1)</sup> Ist  $\alpha\alpha_1$  (Fig. 20) das Ende des Glimmerblättchens bei der Lage, in welcher das Pendel im Sperrhaken  $m$  festgehalten wird,  $\beta\beta$  die Lage, in der dieses Ende sich befindet, wenn das Pendel in seiner Gleichgewichtslage ist,  $\gamma\gamma$  die Lage, in welcher dieses Ende nach Verlauf der Zeit  $t$  nach Freilassung des Pendels gekommen ist und nennt man  $u$  die Entfernung  $\gamma\beta$ ,  $\tau$  die Zeit, in welcher der bei  $\gamma$  liegende Punkt des Papierstreifens insolirt ist,  $a$  die Amplitude ( $=\alpha\beta$ ),  $T$  die Dauer einer einfachen Schwingung, so ist

$$u = a \cos \left( \frac{t}{T} \pi \right);$$

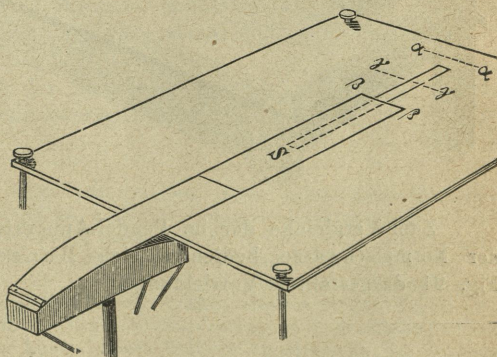
nennt man  $t_1$  die Zeit, zu welcher das Ende des Glimmerblättchens bei der Rückschwingung wieder in die Lage  $\gamma\gamma$  gekommen ist, so wird

$t_1 = 2T - t$  sein und  
 $\tau = t_1 - t = 2(T - t)$ ;  
 darin  $t$  durch  $u$  ausgedrückt:

$$\tau = \frac{2T}{\pi} \left( \pi - \arccos \frac{u}{a} \right) \text{ oder}$$

$$u = -a \cos \left( \frac{\tau}{2T} \pi \right).$$

Fig. 20.



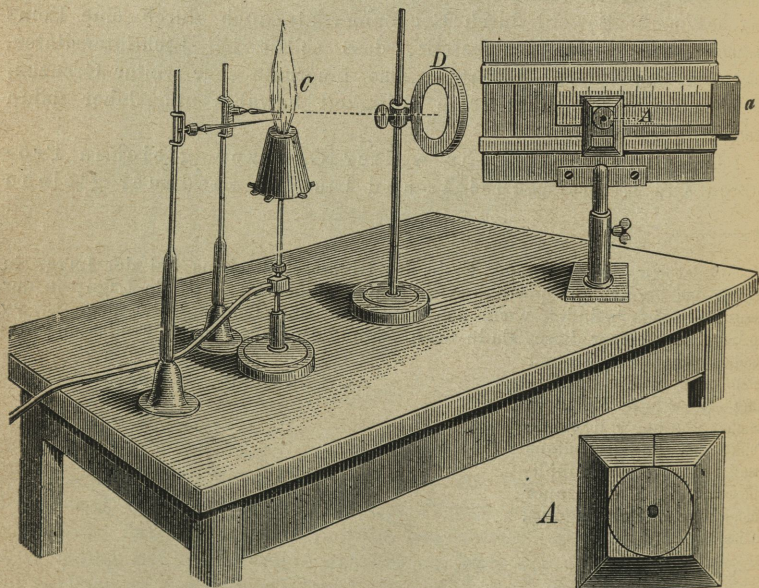


Schwärzungen auf Chlorsilberpapier (von gleicher Empfindlichkeit) entsprechen.

Durch diesen wichtigen Satz bot sich ein Weg dar, mittelst einfacher Beobachtungen chemische Lichtwirkungen in allgemein vergleichbarem Masse auszudrücken.

Denn nimmt man als photochemische Masseinheit diejenige Lichtstärke an, welche in der Einheit der Zeit eine unveränderliche, ein für allemal gegebene Schwärzung (Normalschwärze) hervorbringt, so braucht man nur auf einem mittelst des Pendel-Apparates geschwärzten Streifen den Punkt aufzusuchen, wo eine mit jener unveränderlichen gleiche Schwärzung erzeugt worden ist. Die Reciproke der Insolationsdauer, welche diesem Punkte gleicher Schwärzung entspricht, ist die durch jene Masseinheit ausgedrückte Lichtstärke<sup>1)</sup>.

Fig. 21.



Zum Vergleiche der im Pendel-Apparate abgetonten Streifen mit der Normalschwärze bedienten sich Bunsen und Roscoe der in Fig. 21 dargestellten Vorrichtungen.

<sup>1)</sup> Ist  $A_1$  die Lichtintensität, welche nothwendig ist, um in der Zeit  $t_1$  die Normalschwärze hervorzubringen, anderseits  $A$  eine andere Lichtintensität, welche hiezu die Zeit  $t$  braucht, so ist:

$$A_1 t_1 = A t \text{ oder } A = \frac{1}{t} A_1 t_1$$

$$\text{für } A_1 = 1 \quad t_1 = 1 \text{ ist } A = \frac{1}{t}.$$



Sie trugen auf das in einem Falz verschiebbare, mit weissem Papier überzogene Holzbrettchen *a* die Scala des Pendel-Apparates auf und klebten darunter den vom Schieber *G* abgenommenen insolirten Papierstreifen. *A* war die mittelst einer Feder gegen den Papierstreifen in unveränderlicher Stellung angedrückte Holzplatte, in der Mitte mit einem 5—6 mm weiten Loche versehen, dessen untere Hälfte von dem auf seine Schwärzung zu vergleichenden Papier eingenommen wurde. Indem sie mittelst der Natronflamme *C*<sup>1)</sup> und der starken Beleuchtungs-linse *D* die Oeffnung der Holzplatte grell beleuchteten, konnten sie durch Hin- und Herschieben des Schiebers leicht und mit grosser Schärfe den Punkt bestimmen, wo der obere und untere Theil der kreisrunden Oeffnung der Holzplatte gleich geschwärzt erschien und dann an der darüber befindlichen Scala ablesen, welcher Insolationsdauer der Papierstreifen im Pendel-Apparat ausgesetzt war, um die an der beobachteten Stelle vorhandene Schwärzung zu erlangen<sup>2)</sup>.

Diese Methode der photochemischen Massbestimmungen konnte aber nur dann richtige Resultate geben, wenn

1. die bei den Messungen in Betracht kommenden Lichtstärken nur von so kurzen Inductionsphänomenen begleitet waren, dass die dadurch erzeugten Störungen innerhalb unvermeidlicher Beobachtungsfehler fielen;

2. wenn es gelang, ein Papier von constanter Empfindlichkeit und

3. wenn es möglich war, eine unveränderliche, immer und überall hervorzubringende Schwärzung (Normalschwärze) herzustellen.

Ad. 1. Aus einer Reihe sorgfältig ausgeführter Versuche überzeugten sich Bunsen und Roscoe, dass bei den Lichtmessungen, wie sie bei ihrer Methode in Betracht kamen, photochemische Inductionen keinen störenden Einfluss ausübten.

Ad 2. Behufs Lösung dieser Frage untersuchten Bunsen und Roscoe, welchen Einfluss die Concentration der Badelösungen, die wechselnde Papiersorte, die Temperatur und Feuchtigkeit der Luft auf einer auf Papier erzeugten Schicht von reinem Chlorsilber ausüben.

Aus ihren Untersuchungen ergab sich:

a) Dass es bezüglich der Empfindlichkeit gleichgiltig sei, ob ein mit Chlornatrium gleichmässig imprägnirtes Papier mit einem 8, 10 oder

<sup>1)</sup> Bei Vergleich der insolirten Streifen muss jedes Tageslicht ausgeschlossen sein, ja sogar Kerzenlicht, indem nach den Beobachtungen Bunsen's und Roscoe's schon das schwächste, noch zum deutlichen Sehen erforderliche Licht dieser Art während der Beobachtung selbst eine erhebliche Aenderung des Papieres hervorbringen kann. Sie verwendeten das Licht einer Natronflamme, weil diese sich photochemisch so indifferent verhält, dass man ihre durch eine grosse Sammellinse concentrirten Strahlen stundenlang auf sensibles Papier ohne Nachtheil wirken lassen kann. Diese Beleuchtungsmethode bot zugleich den grossen Vortheil, dass die kleinen Farbenunterschiede, welche die Vergleichung geschwärzter Flächen für das Auge unsicher machen, durch das monochromatische Natronlicht unschädlich gemacht wurden.

<sup>2)</sup> Bunsen und Roscoe fanden es für die Genauigkeit der Beobachtungen wesentlich, dass das Auge während derselben stets dieselbe Lage beibehalte, und zwar nahezu in der Richtung der Normalen des zu beobachtenden Papierstreifens.



12 % Silberbade sensibilisirt wurde, dass aber schon bei 6 % Gehalt an Silbernitrat die Grösse der Veränderlichkeit erreicht wird.

Und ferner, dass die Empfindlichkeit des Papiere unverändert dieselbe bleibt, mag die Silberlösung 15 Secunden oder 8 Minuten mit dem gesalzenen Papier in Berührung gewesen sein, unter 15 Secunden jedoch bald eine Grenze erreicht wird, wo die Chlorsilberschicht in hohem Grade unempfindlich wird<sup>1)</sup>. Bunsen und Roscoe pflegten 2 Minuten lang das Papier zu silbern.

b) Dass mit steigendem Chlornatriumgehalt sich die Empfindlichkeit des Papiere fortwährend im raschen Masse steigert und dass, soweit ihre Betrachtungen reichten, es keine Grenze gibt, wo eine weitere Vermehrung oder Verminderung des Kochsalzgehaltes ohne Einfluss auf die Empfindlichkeit bliebe.

Sie hielten eine 3 % Chlornatriumlösung für die zweckmässigste, da dieselbe den Vortheil gewährt, dass das damit getränkte Papier fast genau gleichviel Chlornatrium als Wasser aufnimmt. Sie imprägnirten das Papier nicht durch Schwimmenlassen auf der Lösung, sondern durch 5 Minuten Eintauchen in dieselbe, da hiedurch die Chlornatrium-Inhibition gleichmässiger wurde<sup>2)</sup>.

c) Dass die Dicke des Papiere keinen Einfluss auf die Empfindlichkeit ausübt.

d) Dass die Unterschiede in den atmosphärischen Temperatur- und Feuchtigkeitsgraden auf die Empfindlichkeit des Papiere ohne Einfluss sind<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Bezüglich der Papiermenge, welche auf ein 12 % Silberbad sensibilisirt werden kann, ohne dass dessen Gehalt unter 8 % sinkt, ergaben ihre Versuche, dass von einer 12 % Silberlösung 1 □ dm Papier höchstens 0.01 g Silbernitrat beansprucht und dass man  $\frac{2}{3}$  einer Lösung von 12 % Silbernitrat aufbrauchen könne, ohne dass der Silbergehalt auf 8 % herabsinken würde.

<sup>2)</sup> Bezüglich der Papiermenge, welche mit einem Chlornatriumbad von 3 % gesalzen werden kann, ergab sich, dass mit einer Lösung, welche 60 g Chlornatrium enthält, man mindestens 5 □ m Papierfläche salzen könne, ohne eine zu grosse Aenderung des Salzgehaltes der Flüssigkeit befürchten zu müssen.

<sup>3)</sup> Bunsen und Roscoe klebten ein völlig gleich präparirtes lufttrockenes Papier auf Blechkästen, die mit Wasser von verschiedener Temperatur gefüllt waren und setzten diese Papiere gleichzeitig während derselben Zeitdauer derselben Lichtintensität aus. Es zeigten sich bei keinem der so behandelten Papiere grössere Abweichungen in den Ablesungen, als den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern entsprechen.

Der Einfluss von Temperatur und Feuchtigkeit auf die Empfindlichkeit von Chlorsilberpapier, welches bei äusserst schwachen Schwärzungen, wie sie hier in Betracht kommen, nicht wahrnehmbar ist, macht sich jedoch bei intensiveren Schwärzungen, wie sie bei den photographischen Copirprocessen vorkommen oder bei abnormalen Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnissen in ziemlich auffälliger Weise geltend.

M. Glaisher (Times 22. April 1863, Phot. News 1863, pag. 289) constatirte beispielsweise gelegentlich einer Luftballon-Ersteigung in London, dass drei englische Meilen über der Erdoberfläche bei einer Temperatur von  $-6^{\circ}$  C. und bei völlig trockener Luft (Thaupunkt auf dem Hygrometer unter 0) gesilbertes Albuminpapier eine halbe Stunde der Sonne ausgesetzt, sich nicht so stark schwärzte, wie auf der Erdoberfläche im Royal Observatory zu Greenwich in einer Minute. Diese Erscheinung dürfte nach Glaisher in der Abwesenheit



e) Dass das beim Silbern des Papieres entstehende Natriumnitrat als Contactsubstanz keine Einwirkung auf die Empfindlichkeit des Papieres ausübt.

Ad 3. Als geeignete Schwärzung zur Feststellung der Masseinheit wählten Bunsen und Roscoe eine Mischung von 1 Theil Lampenruss und 1000 Theile Zinkweiss; als Bindemittel diente Wasser mit einem Zusatz von  $\frac{8}{1000}$  Hausenblase<sup>1)</sup>.

Die Farbe wurde durch eine Stunde auf dem Reibstein verrieben, hierauf im Wasserbade getrocknet und diese Operation so lange wiederholt, bis das Anfangs eintretende Dunkelwerden aufhörte und eine Grenze eintrat, wobei nach fortgesetztem Reiben und Trocknen keine Aenderung mehr bemerkbar wurde.

jedweder Feuchtigkeit ihren Grund haben und scheint darauf hinzudeuten, dass in diesen Höhen eine dünne und trockene Atmosphäre die Verdunstung begünstigt und die Kälte genügend intensiv sei, um das Wasser in den Poren des Papieres zum Gefrieren zu bringen.

Dass obige Annahme richtig sei, constatirte J. Spiller (Phot. News 1863, pag. 289) durch folgende Versuche: Es wurden gleichzeitig und durch gleich lange Zeit insolirt:

1. Ein Streifen gesilbertes Albuminpapier in einem mit gewöhnlicher Luft gefüllten Glasballon.
2. Ein Streifen in einem Glasballon, bei welchem die Luft so ausgepumpt wurde, dass der Vacuum-Manometer 38 mm zeigte.
3. Ein Streifen in einem Glasballon mit verdünnter Luft, wie bei 2., mit Zugabe eines Stüekes feuchten Filtrirpapieres; dieses aber nicht im Contacte mit dem empfindlichen Streifen.
4. Dieselbe Disposition wie bei 2., jedoch mit Hinzufügung von Chlorcalcium zur Absorption der Feuchtigkeit der verdünnten Luft.
5. Ein Streifen zwei Stunden ober Schwefelsäure getrocknet, in einem Glasballon bei gewöhnlichem Luftdruck.
6. Ein Streifen einige Zeit vorher in einer durch gebrannten Kalk getrockneten Atmosphäre belassen, somit wie bei 5.
7. Ein Streifen bei starker Hitze getrocknet und zwischen zwei Gläsern gepresst.

Die nach erfolgter Belichtung erzielten Resultate ergaben, dass die Lichtwirkung bei Streifen Nr. 1 und Nr. 3 am kräftigsten, bei Nr. 2 weniger kräftig, bei Nr. 4 noch schwächer, bei Nr. 5, 6, 7 sehr schwach sichtbar war. Gelegentlich dieser Versuche constatirte Spiller auch, dass feuchte Papierstreifen bis  $\frac{1}{50}$  länger werden als trockene, ein Umstand, welcher, wie ich glaube, bei Photometerbeachtungen mit abgetönten Papierstreifen Berücksichtigung verdient.

Ueber den Einfluss der Feuchtigkeit auf die Empfindlichkeit von lichtempfindlichen Substanzen bemerkt Heisch in den Phot. News 1863, pag. 316, dass im Jahre 1854 an einem hellen wolkenlosen Tage, an welchem der Thaupunkt beim Daniel's Hygrometer unter 0 stand und bei einer Temperatur von 29–30° C. das Photographiren geradezu unmöglich wurde. Die Silberpapiere wollten sich nicht schwärzen und selbst von Trockenplatten, die sonst bei 5 Sec. Exposition in der Camera gute Resultate gaben, erhielt man in  $1\frac{1}{2}$  m nur unterexponirte Diapositive und gar keine Negative.

<sup>1)</sup> Den Lampenruss stellten sie chemisch rein her, indem sie eine Terpinöflamme unter einer grossen, durch Wasser kalt erhaltenen Porcellanschale brennen liessen und den abgesetzten Russ in einem bedeckten Platintiegel 5 Min. lang der Rothglühhitze aussetzten.

Das Zinkweiss (Zinkoxyd) wurde chemisch rein auf nassem Wege hergestellt und in einem geschlossenen Platinspiegel 5 Min. lang schwach rothglühend erhalten.

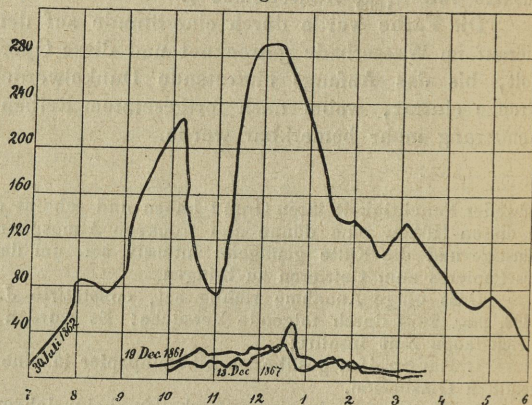


Das auf diese Weise erzielte Präparat blieb vollkommen constant und konnte zu jeder Zeit in gleicher unveränderlicher Beschaffenheit hergestellt werden.

Mit Hilfe des Pendelphotometers führten Bunsen und Roscoe eine Reihe Massbestimmungen der chemischen Lichtintensität aus. Das Diagramm (Fig. 22)

zeigt die graphische Darstellung von derartigen Massbestimmungen, welche am 3. Juli und am 18. und 19. December 1861 zu Manchester gemacht wurden. Die Curven drücken die während der verschiedenen Tagesstunden vom Himmelsgewölbe und der Sonne gleichzeitig auf ein horizontales Flächenelement ausgeübte

Fig. 22.



chemische Wirkung aus. Während der drei Beobachtungstage wechselte die Bewölkung fortwährend und die Sonne war oft hinter den Wolken verborgen. Die Maxima und Minima der Curven stimmen sehr genau mit dem Erscheinen und Verschwinden der Sonne überein.

Ein Blick auf die Curven der Lichtintensität zeigt, welche gewaltigen Unterschiede in der chemischen Wirksamkeit des Himmels- und Sonnenlichtes in den Sommer- und Wintertagen stattfinden.

Die nach der obigen Methode auszuführenden Messungen waren jedoch mit einigen Schwierigkeiten verbunden, welche eine regelmässige Reihe täglicher Beobachtungen erschwerten. Der Apparat konnte nur bei ruhigem Wetter benützt werden, die täglichen Beobachtungen erforderten beträchtliche Mengen von photographischem Papier und die Ausführung der Versuche nahm viel Zeit in Anspruch.

Roscoe<sup>1)</sup> (1864) hat deshalb die Methode zu vereinfachen gesucht. Als Grundlage zu seinen Massbestimmungen dienten ihm Streifen von photographischem Normalpapier, welche im Pendel-Apparat geschwärzt wurden. Von zweien solcher Streifen wurde der eine fixirt und auf ein Brettchen mit Millimeteereintheilung befestigt; mittelst des zweiten unfixirten Streifens wurde, nachdem darauf die Stelle der Normalschwärze genau bestimmt worden war, der fixirte Streifen bezüglich der Stellen gleicher Schwärzung graduirt.

Die Beobachtungsmethode war auf diese Art sehr einfach geworden; jedem fixirten und graduirten Streifen wurde eine Tabelle beigegeben, welche den Werth der Schwärzung für jeden Millimeter Länge

<sup>1)</sup> Poggendorfs Ann. f. Ch. u. Phys. Bd. 124, pag. 353.



des Streifens in der Masseinheit ausgedrückt angab. Insolirte man dann ein Stück photographisches Normalpapier während einer bekannten Anzahl von Secunden, bis man eine Schwärzung erhielt, deren Intensität derjenigen irgend einer Stelle auf dem fixirten Streifen gleichkam und bestimmte man genau die Lage der Schwärzung bei dem Lichte einer Natronflamme, so fand man die Intensität des wirkenden Lichtes ausgedrückt in der Masseinheit, durch Division der Zahl, welche in der Intensitätstabelle der Stelle gleicher Schwärzung entsprach, durch die in Secunden gegebene Insulationszeit.

Um diese Methode der Messung als ganz zuverlässig betrachten zu können, mussten folgende Bedingungen erfüllt werden:

1. Die Schwärze der fixirten Normalstreifen musste durch eine beträchtliche Zeit hindurch unverändert bleiben.

2. Die Schattirung jedes solchen Streifens musste ganz regelmässig abgestuft sein, um durch Vergleichung mit dem unfixirten Streifen eine genaue Graduierung zu ermöglichen.

3. Gleichzeitige Messungen mit verschiedenen graduirten Streifen ausgeführt, mussten genaue Uebereinstimmung zeigen, sowohl unter sich, als auch mit Beobachtungen, welche mittelst des Pendel-Apparates gemacht wurden.

Ad 1. Die Normalstreifen wurden im Pendel-Apparate belichtet, in unterschwefeligsaurern Natron fixirt und durch drei Tage in fließendem Wasser gewaschen. Der gelbliche Ton liess sich im Lichte der Natronflamme recht gut mit der bläulich grauen Färbung des unfixirten Streifens vergleichen. Zahlreiche Versuche ergaben das Resultat, dass die fixirten Normalstreifen Anfangs verblichen, nach 6—8 Wochen jedoch blieb die Schwärzung sowohl im Dunkeln als im Lichte durch mehrere Monate unverändert.

Ad 2. Die gleichmässige Abstufung erhielt Roscoe, wie ad 1 erwähnt wurde, durch Insolation im Pendel-Apparat; zur Graduierung verwendete er zwei Methoden, die zugleich zur gegenseitigen Controle dienten.

Nach der ersten Methode wurden die Intensitäten der Schwärzen auf dem fixirten und unfixirten Streifen direct verglichen, indem nach Bestimmung der Normalschwärze auf dem unfixirten Streifen in Abständen von 20 mm kreisrunde Scheibchen von 5 mm ausgeschlagen wurden; die Hälfte eines solchen Scheibchens klebte auf dem runden Loche der kleinen Holzplatte A (Fig. 21) und bestimmte den Punkt gleicher Schwärzung auf dem mit Millimeterscala versehenen unfixirten Streifen durch Darüberschieben des Brettchens.

Nach der zweiten Methode wurden Stückchen eines fixirten Streifens, deren Schwärzen von einander sehr verschieden waren, ausgeschlagen und der Werth dieser Blättchen auf den unfixirten Streifen bestimmt. Diese Blättchen konnten dann zur Graduierung beliebig vieler Streifen verwendet werden.

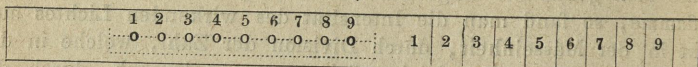
Behufs Insolation und Ablesung bediente sich Roscoe der folgenden Methode:

Ein Stück photographisches Normalpapier von 100 mm Länge und 10 mm Breite wurde auf die Rückseite eines „Insulationsbandes“



(Fig. 23) mit Gummi in der Lage aufgeklebt, wie es die punktierten Linien in der Zeichnung andeuten, so also, dass die neun Löcher jedes von 5 mm Durchmesser, die sich auf dem Insulationsbände in einer

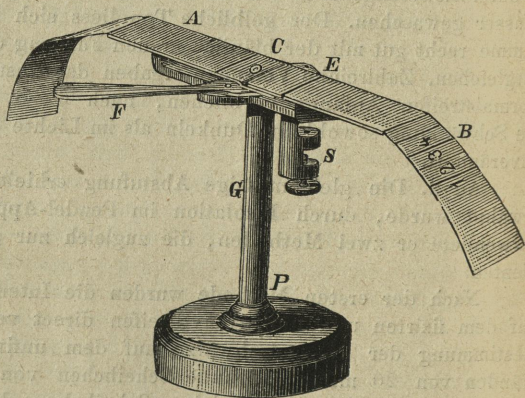
Fig. 23.



Entfernung von 10 mm befanden, je zur Hälfte durch das empfindliche Papier bedeckt wurden. Die Insulationsbänder wurden aus steifem Papiere vermittelst eines 400 mm langen und 35 mm breiten eisernen Lineal ausgeschnitten und dann die neun Oeffnungen mit einem Loch-eisen, das in neun entsprechende Löcher des Lineals passte, ausgestampft; diese Oeffnungen waren auf dem Insulationsbände numerirt und die Zahlen wiederholten sich in einer Entfernung von 87 mm von jedem Loche.

Der Insulations-Apparat (Fig. 24) bestand aus einer engen Messing-lade *A* von 174 mm Länge und 40 mm Breite, offen an den zwei schmalen Seiten und gerade so weit, dass das Papierband *B* leicht hindurch gesteckt werden konnte. Eine kreisförmige Oeffnung *C* von 10 mm Durchmesser war in der Mitte des oberen Bodens eingesechnitten, und zwar in der Lage, dass, wenn die Linie 1 auf dem Insulationsbände an dem einen Ende des Apparates sich befand, der Mittelpunkt der Oeffnung 1 genau im Mittelpunkt der Oeffnung *C* zu liegen kam. Ein dünner Messingstreifen *E* bewegte sich mit Leichtigkeit über den oberen Boden und schützte das sensible Papier vollständig vor Lichteinwirkung, wenn es sich gerade ober der Oeffnung *C* befand. Dieser Deckel *E* konnte mittelst eines auf der Rückseite des Apparates angebrachten Knopfes leicht mit der Hand bewegt werden; wurde jedoch der Apparat der Bequemlichkeit halber auf den Träger *G* gesetzt, so diente der mit demselben verbundene Hebel *F*, welcher sich an dem Knopfe anpasste, dazu, die Oeffnung *C* leicht und rasch zu öffnen und zu schliessen.

Fig. 24.

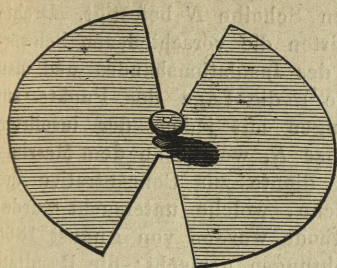


War die Intensität des Lichtes so gross, dass die Insolation höchstens 2—3 Sec. dauern durfte, so wäre der Fehler, welcher durch das Schliessen und Oeffnen der Oeffnung gemacht worden wäre, zu



beträchtlich gewesen. Um in diesem Falle durch längere Dauer der Insolation diesen Fehler zu verkleinern, wurde die Intensität des Lichtes

Fig. 25.

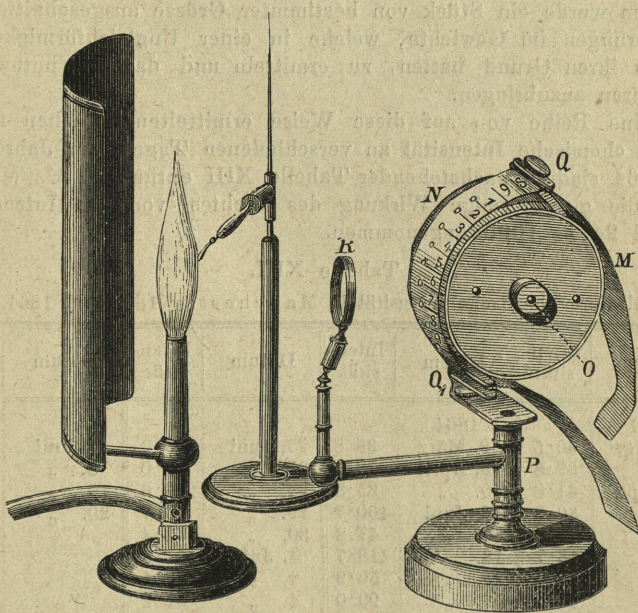


in einem bestimmten Verhältnisse vermindert, indem eine kreisförmige, geschwärzte Metallscheibe (Fig. 25) mit zwei Segmentausschnitten von je  $\frac{1}{12}$  ihrer Oberfläche, deren Axe in die Zapfenlager *S* (Fig. 24) passte, in schnelle Rotation versetzt wurde. Da die Drehungsgeschwindigkeit keinen Einfluss auf das Resultat ausübt, wurde die Scheibe einfach mit der Hand zum Rotiren gebracht. Nach Beendigung einer jeden Belichtung konnten die übrigen

Theile des Normalpapieres durch eine beliebige Zeit hindurch ebenso insolirt werden, indem man sie durch Verschieben des Insulationsbandes unter die Oeffnung *C* brachte.

Das zum Ablesen verwendete Instrument ist durch Fig. 26 dargestellt. Es bestand aus einer Messingtrommel *M* von 60 mm Durch-

Fig. 26.



messer und 37 mm Breite, auf dessen Cylinderfläche ein Stück weisses Papier befestigt war, worauf der fixirte Streifen geklebt wurde. Der Rand des Cylinders war in Millimeter getheilt und das dunkle Ende des Streifens traf mit dem Anfange der Scala überein. Die Trommel drehte sich um eine horizontale Axe *O*, welche an eine verticale, kreis-



förmige Scheibe *N* befestigt war. Trommel und Scheibe waren auf einem Pfeiler mit Fuss *P* befestigt.

Das Insulationsband wurde mit Hilfe zweier Schraubenklemmen *Q* *Q*<sub>1</sub> gegen den graduirten Streifen gepresst; die Klemmen waren 133 mm von einander entfernt an der verticalen Scheibe *N* befestigt. Drehte man die Trommel um ihre Axe, so passirten die verschiedenen Schwärzungen des Streifens jedes der Löcher des Insulationsbandes und man konnte beim Lichte der Natronflamme<sup>1)</sup> die Lage der Punkte auf den Streifen, welche gleiche Schwärzungen mit jedem der insolirten Blättchen besaßen, bestimmen. Die Linse *R*, welche an dem Messingpfeiler des Instrumentes befestigt war, diente zur Concentration des Lichtes der Flamme auf die kleine Fläche, welche untersucht wurde:

Nach der eben beschriebenen Methode wurden von August 1863 bis September 1864 eine Reihe Beobachtungen gemacht; die Resultate derselben sind in der oben citirten Abhandlung in Tabellen zusammengestellt und auch graphisch dargestellt worden. Die graphische Darstellung benützte Roscoe, um durch eine einfache und praktische Integrationsmethode die mittlere chemische Lichtintensität eines Tages zu bestimmen. Es wurden nämlich die Curven auf steifes, sehr gleichförmiges Papier gezeichnet, ausgeschnitten und das Gewicht des Stückes Papier, das zwischen Curve und Basis lag, bestimmt. Zwischen 4 und 5 Curven wurde ein Stück von bestimmter Grösse ausgeschnitten, um Veränderungen im Gewichte, welche in einer Ungleichförmigkeit des Papiers ihren Grund hatten, zu ermitteln und darnach nothwendige Correcturen anzubringen.

Eine Reihe von auf diese Weise ermittelten Werthen für die mittlere chemische Intensität an verschiedenen Tagen der Jahre 1863 und 1864 sind in nachstehender Tabelle XIII enthalten. Als Massstab diente die gleichförmige Wirkung des Lichtes von der Intensität 1 während  $24^h = 1000$  angenommen.

Tabelle XIII.

Mittlere chemische Intensität in Manchester 1863 und 1864.

Datum	Inten- sität	Datum	Inten- sität	Datum	Inten- sität	Datum	Inten- sität
1863		1864					
26. Aug.	40·5	19. März	36·8	25. Juni	83·0	7. Juli	39·1
27. "	29·8	19. April	78·6	27. "	83·0	8. "	72·2
4. Sept.	41·8	20. "	85·3	28. "	26·6	9. "	83·6
16. "	30·8	16. Juni	100·7	29. "	26·7	20. "	48·8
23. "	12·4	17. "	47·2	30. "	64·4		
24. "	18·7	18. "	118·7	1. Juli	61·5		
25. "	18·1	20. "	50·9	2. "	19·1		
28. "	29·1	21. "	99·0	4. "	51·2		
21. Dec.	3·3	22. "	119·0	5. "	76·2		
22. "	4·7	23. "	81·4	6. "	78·9		

<sup>1)</sup> Die Natronflamme wird erhalten, indem man Natronperlen, welche am Platindrahte angeschmolzen sind, im Bunsenbrenner verbrennt, oder wenn kein Gas zur Disposition steht, den Docht und die Füllung einer Weingeistlampe mit Chlornatrium tränkt.



Eine Vergleichung der Werthe dieser Tabelle unter einander zeigt, welche bedeutende Veränderungen in der chemischen Lichtintensität von einem Tage zum anderen statthaben können. So ist z. B. die mittlere chemische Lichtintensität am 20. Juni kleiner als die Hälfte von jener am 22. Juni, sie verhalten sich zu einander wie  $50.9 : 119.0 = 1 : 2.34$ ; die Ursache hievon ist in der Bewölkung des Himmels an diesen Tagen zu suchen. Die Werthe der Beobachtungen an diesen zwei Tagen enthält die Tabelle XIV; weiter unten zeigen die zwei Curven (Fig. 27) deren graphische Darstellung:

Tabelle XIV.

20. Juni 1864. Bar.: 763.8 mm Temp. trocken: 19.5, feucht: 15.9			22. Juni 1864. Bar.: 761.0 mm Temp. trocken: 17.6, feucht: 13.5		
Sonnen- zeit	Chem. Inten- sität des Lichtes		Sonnen- zeit	Chem. Inten- sität des Lichtes	
h			h		
8.0	0.14	lichte Wolken <sup>1)</sup> Wolken	8.0	0.15	überwölkt Regen Wolken
8.45	0.14		8.45	0.017	
9.15	0.099		9.15	0.22	
9.55	0.094				
10.10	0.16		10.0	0.24	
11.0	0.12		10.30	0.21	
11.30	0.15		11.0	0.19	
12.0	0.13		11.30	0.21	Sonnenschein
12.15	0.13		12.15	0.49	
12.45	0.16				
1.0	0.15				
1.30	0.11		1.30	0.28	
			1.50	0.27	
			2.0	0.26	
2.10	0.074		2.30	0.38	
2.45	0.075		3.0	0.17	leichte Wolken
3.15	0.044		3.30	0.17	
3.50	0.053	bewölkt	4.0	0.16	Sonnenschein
4.30	0.031	"	5.0	0.15	
5.30	0.030	Regen	6.0	0.068	Wolken
7.0	0.010	"			

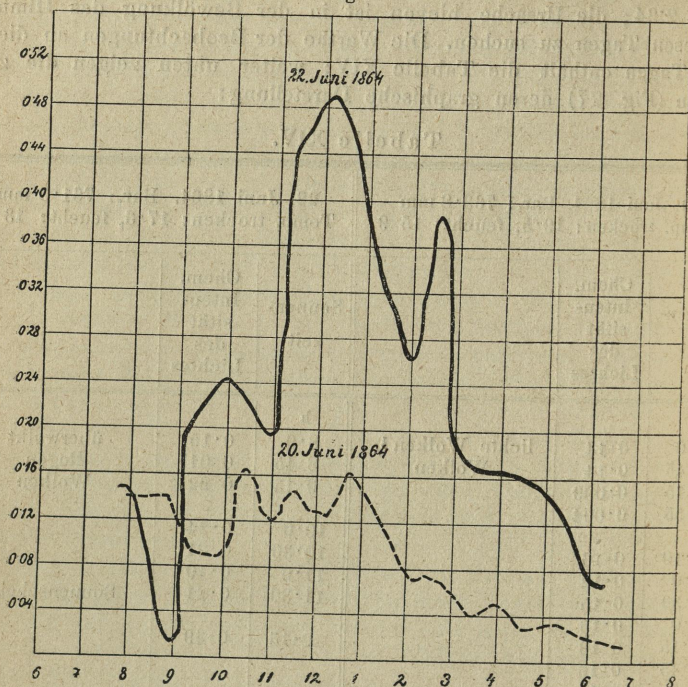
Aus Tabelle XIV und Diagramm Fig. 27 ersieht man, welchen bedeutenden Einfluss auf die chemische Lichtintensität Wolken, welche

<sup>1)</sup> Die Ausdrücke bewölkt etc. beziehen sich auf die Sonnenscheibe, nicht auf das Himmelsgewölbe.



die Sonnenscheibe bedecken, ausüben können. Am 20. Juni um 12 Uhr 15 Minuten z. B. war in Folge der Bewölkung die Lichtintensität kaum grösser als ein Viertel von jener am 22. Juni zu derselben Stunde bei freier Sonnenscheibe.

Fig. 27.



Derartige beträchtliche und plötzliche Veränderungen der chemischen Lichtintensität zeigen sich aber nach den Beobachtungen Roscoe's oft auch an unbewölkten Tagen, ohne dass das Auge einen Unterschied in der Lichtmenge wahrnehmen könnte. So beispielsweise am 26. September 1864, wo zu Manchester der ganze Himmel den Tag über unbewölkt erschien; um 9 Uhr 25 Min. war die chemische Intensität 0.13 und um 10 Uhr, wo die Sonne augenscheinlich gleich hell schien, sank die Intensität auf 0.07, blieb während einer halben Stunde so niedrig und stieg erst um 11 Uhr auf 0.11.

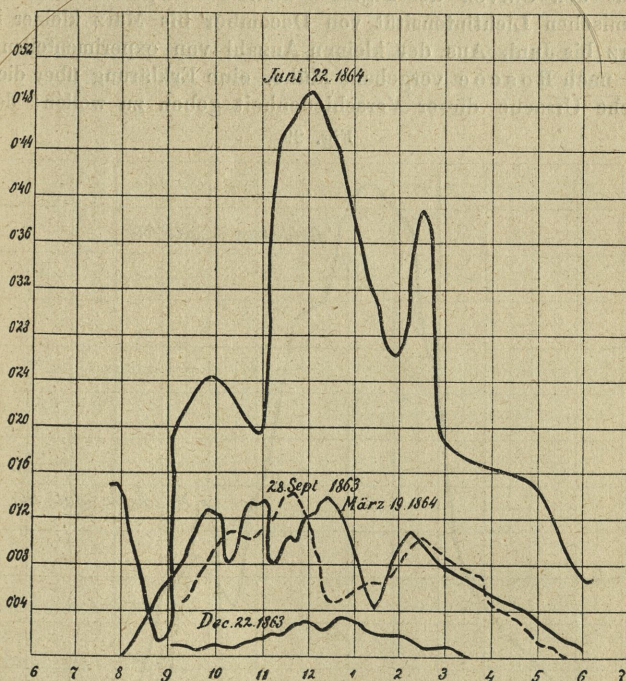
Als Grund derartiger Erscheinungen glaubte Roscoe, in der Luft suspendirte Wassertheilchen oder dem Auge unbemerkliche Nebel annehmen zu dürfen, dies umsomehr, als er nach seinen Beobachtungen wusste, dass selbst ein sehr leichter, dem Auge kaum bemerkbarer Nebel eine mächtige absorbirende Wirkung auf die chemischen Strahlen ausübt <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Annahme findet durch die photographischen Spectralbeobachtungen, welche Dr. H. W. Vogel im adriatischen und indischen Meere machte, volle Bestätigung. Von zweien solcher Beobachtungen würde eine im adriatischen



Am 18. März 1864 z. B. bedeckte um 8 Uhr Früh ein leichter Nebelschleier die Sonne; die Intensität war nur 0'0026 oder 25mal geringer, als sie es bei normaler Wirkung eines heiteren Himmels für denselben Tag und zu derselben Zeit hätte sein sollen. Es muss hiezu bemerkt werden, dass bei dieser Gelegenheit die dem Auge sichtbare Lichtverminderung nur klein war und in gar keinem Verhältniss zu der Abnahme der chemischen Lichtintensität stand.

Fig. 28.



Die chemische Wirkung des Tageslichtes zu Manchester an den Tagen der Winter- und Sommer-Solstitionen, sowie der Frühlings- und

Meere am 23. Februar 1875 unter  $37^{\circ}$  n. Br. und  $40^{\circ}56'$  Sonnenhöhe, bei völlig klarer Luft, kurz vor einem Regenwetter, die andere im indischen Meere am 1. März unter  $27^{\circ}42'$  n. Br. und  $49^{\circ}78'$  Sonnenhöhe, unter einer ganz dünnen Dunsthülle, die die blaue Farbe des Himmels kaum änderte, gemacht. Trotz der beträchtlichen Differenz in der Sonnenhöhe war die chemische Wirkung (auf Bromsilber) in beiden Fällen gleich, ein Beweis also, wie erheblich die Einwirkung einer ganz zarten Schicht von Dunstbläschen ist.

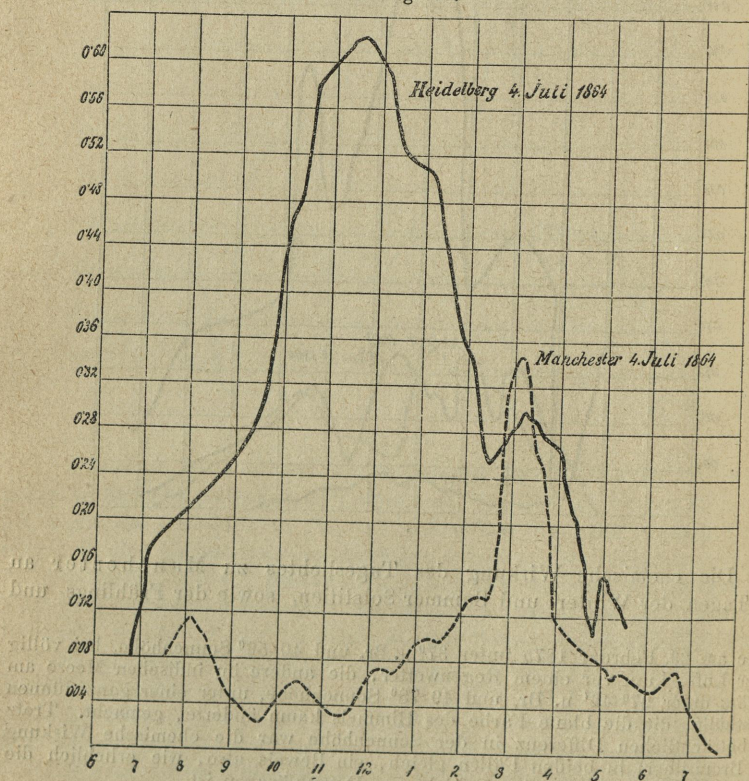
Gleichzeitige Beobachtungen des Barometers und Psychrometers liessen eine Abhängigkeit der chemischen Intensität des Sonnenlichtes von Luft und Dunstdruck nicht erkennen. Nach Dr. Vogel ist es also nicht das Wasser im Gaszustande, sondern das Wasser in Form von Dunstbläschen, welches den grössten Einfluss auf die Durchsichtigkeit der Atmosphäre ausübt, selbst dann, wenn die Bläschen nicht zu Wolken zusammengeballt sind; diese Einflüsse sind im Stande, selbst den Einfluss der Sonnenhöhe zu modificiren. (Poggendorff's Annalen der Phys. u. Chem. Bd. 156, pag. 319.)



Herbst-Aequinoctien zeigen die Curven der Fig. 28, welche die Beobachtungen vom 28. September 1863, 22. December 1863, 19. März 1864 und 22. Juni 1864 graphisch darstellen; diese den oberwähnten Zeitpunkten naheliegenden Tage wurden von Roscoe ausgewählt, weil an denselben die Sonne am hellsten schien und er deshalb die grösste Annäherung an die Maximumeinwirkung erhielt. Für den kürzesten Tag war die mittlere chemische Lichtintensität 4·7, für den längsten 119. Für das Frühlings-Aequinoctium 36·8, für das Herbst-Aequinoctium 29·1.

Aus den Curven der Fig. 28 ersieht man, dass die Zunahme der chemischen Lichtintensität von December bis März kleiner ist, als von März bis Juni. Aus der kleinen Anzahl von experimentellen Daten wäre es nach Roscoe vergebene Mühe, eine Erklärung über die wahrscheinliche Ursache dieser Verschiedenheit geben zu wollen; doch er-

Fig. 29.



schien es ihm wahrscheinlich, dass die absorbirende Wirkung der Atmosphäre auf die Lichtstrahlen, welche je nach der Jahreszeit einen kürzeren oder längeren Weg durch dieselbe zu durchlaufen haben, nicht die alleinige Ursache dieser Verschiedenheit sein kann.

Als Beispiele von gleichzeitigen Bestimmungen der chemischen Lichtintensität an verschiedenen Orten führt Roscoe noch einige Be-

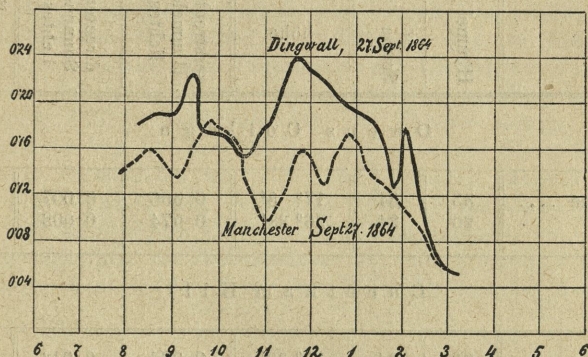


obachtungen an, welche er zu Heidelberg ( $49^{\circ} 24'$  n. Br.) am 4. Juli 1864 und zu Dingwall in Roßshire (Schottland ( $57^{\circ} 35'$  n. Br.) am 27. September ausführte, verglichen mit jenen, welche sein Assistent an den nämlichen Tagen in Manchester ( $53^{\circ} 20'$  n. Br.) erhielt. Die Curven der Figuren 29 und 30 stellen die Resultate dieser Beobachtungen graphisch dar.

Das Integral für die mittlere Lichtintensität war zu Heidelberg am 4. Juli =  $160.0$ , zu Manchester an demselben Tage =  $51.2$ ; die chemische Wirkung an diesen zwei Orten verhielt sich demnach wie  $3.12 : 1$ .

Das Integral für Dingwall war am 27. September =  $66.4$ ; für Manchester an demselben Tage  $49.5$ ; das Verhältniss der chemischen Wirkung an diesen Orten daher wie  $1.34 : 1$ .

Fig. 30.



Aus diesen Beobachtungen ersieht man, dass die chemische Wirkung des Tageslichtes in Manchester bedeutend kleiner ist, als man es der Breite des Ortes nach erwarten sollte; aber es erklärt sich dies leicht durch die absorbirende Wirkung der mit Steinkohlenrauch beladenen Atmosphäre, die fortwährend ganz Lancashire einhüllt.

Die von Roscoe modificirte Methode zur Messung der chemischen Lichtintensität bot auch ein bequemes Mittel dar, um die von der Sonne direct auf ein horizontales Flächenelement fallenden wirksamen Strahlen mit der Intensität derjenigen zu vergleichen, die von der Atmosphäre als zerstreutes Tageslicht zurückgestrahlt werden.

Zu diesem Zwecke setzte Roscoe<sup>1)</sup> photographisches Normalpapier abwechselnd der Wirkung des gesammten Tageslichtes und des zerstreuten Tageslichtes allein aus, indem er im letzteren Falle durch einen kleinen Schirm, dessen Durchmesser etwas grösser als der scheinbare Durchmesser der Sonne war, die Strahlen derselben vom Papiere abhielt. Aus dem Unterschied zwischen zwei solchen Beobachtungen ergab sich dann die Wirkung des directen Sonnenlichtes allein.

<sup>1)</sup> Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 128, pag. 291.



Auf diese Weise wurden an drei verschiedenen Orten u. zw.:  
 1. in Owens College, Manchester  $53^{\circ} 29'$  nördl. Br. und  $0^{\circ} 9' 0''$  westlich von Greenwich;  
 2. im Observatorium in Cheetham Hill bei Manchester und  
 3. auf dem Gipfel des Königsstuhles bei Heidelberg 554 m über dem Meeresspiegel, in  $49^{\circ} 24'$  nördl. Br. und  $0^{\circ} 34' 8''$  östl. Länge, mehrere Reihen von Beobachtungen ausgeführt, deren Ergebnisse, in Gruppen zusammengefasst, in der Tabelle XV niedergelegt wurden.

Tabelle XV.

	Anzahl der Beobachtungen		Mittlere Sonnenhöhe	Intensität des		Verhältniss zwischen beiden
	Himmel	Sonne		zerstreuten Himmelslichtes	directen Sonnenlichtes	
O w e n s C o l l e g e						
1. Gruppe ....	33	34	17° 8'	0·066	0·007	0·106
2.       "	20	24	26° 38'	0·074	0·008	0·108
C h e e t h a m H i l l						
1. Gruppe.....	23	24	19° 30'	0·064	0·012	0·187
2.       " .....	22	22	25° 31'	0·091	0·019	0·208
3.       " .....	18	17	34° 8'	0·104	0·026	0·250
H e i d e l b e r g						
1. Gruppe.....	10	10	7° 15'	0·048	0·002	0·041
2.       " .....	19	19	24° 43'	0·134	0·066	0·472
3.       " .....	31	31	34° 34'	0·170	0·136	0·800
4.       " .....	22	22	53° 37'	0·174	0·263	1·511
5.       " .....	17	17	62° 30'	0·199	0·319	1·603

Aus diesen Beobachtungen construirte Roscoe die in der Fig. 31 dargestellten Curven, bei welchen die Intensitäten als Ordinaten und die entsprechenden Sonnenhöhen als Abscissen aufgetragen wurden. *a* stellt die Beobachtungen in Heidelberg, *b* die in Cheetham Hill und *c* die in Owens College dar; die punktirten Curven bedeuten die Intensitäten des zerstreuten Tageslichtes und die ausgezogene die des directen Sonnenlichtes. Das Verhältniss zwischen dem directen Sonnenlichte und dem vom Himmel zurückgestrahlten ist durch die Curven Fig. 32 dargestellt.



Tabelle XVI.

Sonnen- höhe	Verhältniss der			
	optischen Lichtinten- sitäten, berechnet (Clausius)	chemischen Lichtintensitäten, beobachtet in		
		Heidelberg	Cheetham Hill	Owens College
20°	0.491	0.350	0.190	0.100
25°	0.896	0.480	0.200	0.110
30°	1.320	0.650	0.230	
35°	1.690	0.820	0.260	
40°	2.032	1.000		
50°	2.634	1.370		
60°	3.129	1.600		

Aus dem Vergleich der durch den Versuch festgestellten Verhältnisse zwischen der chemischen Intensität des directen Sonnenlichtes allein zu jener des zerstreuten Tageslichtes mit den von Clausius<sup>1)</sup> berechneten Verhältnissen der entsprechenden optischen Intensitäten (siehe Tabelle XVI) erkennt man, dass der Theorie zufolge, wenn die Sonne die Höhe von 20° erreicht hat, das zerstreute Himmelslicht sich zum directen Sonnenlicht wie 100 : 49.1 verhält, während die Versuche für Heidelberg das Verhältniss 100 : 35 für Cheetham Hill 100 : 19 und für Owens College 100 : 10 ergaben.

Vergleicht man die Verhältnisse für eine grössere Sonnenhöhe, so zeigt sich, dass in der Breite von Manchester bei der Sonnen-

<sup>1)</sup> Clausius hat die relativen optischen Intensitäten für verschiedene Höhen der Sonne berechnet, indem er die Hypothese zu Grunde legte, dass das Tageslicht nicht von den Lufttheilchen oder von in der Luft schwebenden festen Körperchen herrühre, sondern von den kleinen Dunstbläschen, welche fortwährend in grosser Anzahl in der Atmosphäre enthalten sein sollen und welche, wie die Meteorologen allgemein annehmen, die Erscheinungen des Morgen- und Abendroths hervorrufen. Von dieser Hypothese ausgehend, erhielt Clausius die folgenden Zahlen, wobei als Einheit die durch atmosphärische Absorption nicht geschwächte Intensität des Sonnenlichtes bei der Höhe von 90° angenommen ist:

Tabelle XVII.

Sonnen- höhe	Berechnete optische Intensität des		
	gesamten Tageslichtes	zerstreuten Tageslichtes	directen Sonnenlichtes
20°	0.10049	0.06736	0.03313
25°	0.17808	0.09291	0.08517
30°	0.25933	0.11184	0.14749
35°	0.34049	0.12654	0.21395
40°	0.41957	0.13832	0.28125
50°	0.56686	0.15599	0.41087
60°	0.69442	0.16822	0.52620



höhe von  $35^{\circ}$  das Verhältniss von zerstreutem zum Sonnenlicht gleich  $100 : 26$  ist, während sich aus der Theorie das Verhältniss  $100 : 169$  ergibt. Dagegen zeigen die Heidelberger Beobachtungen eine grössere Zunahme in der Intensität des directen Sonnenlichtes, indem bei einer

Fig. 31.

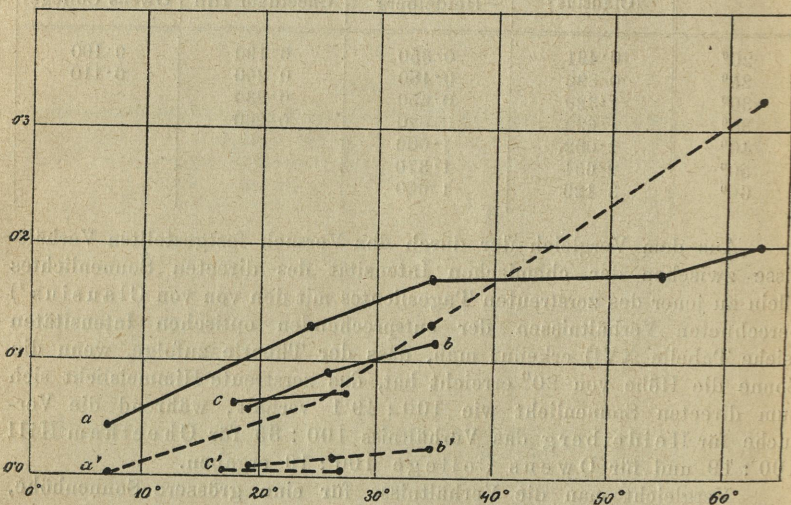
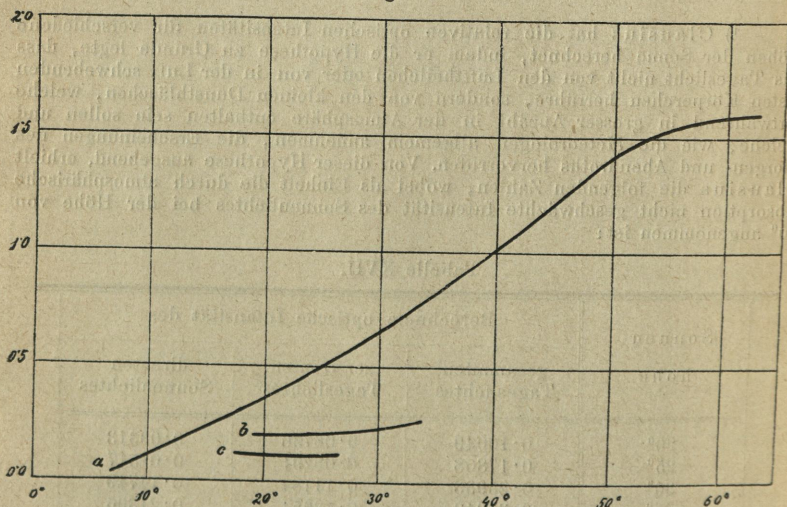


Fig. 32.



Sonnenhöhe von  $35^{\circ}$  das Verhältniss  $100 : 82$  wird. Der grosse Unterschied zwischen diesen und den anderen Betrachtungen ist wohl ohne



Zweifel darin zu suchen, dass die ersteren in einer Höhe von 554 m über dem Meeresspiegel ausgeführt wurden.

Aber auch in Heidelberg zeigte sich bei nicht weniger als acht Beobachtungen, dass bei einem niederen Sonnenstande die chemische Wirkung der directen Sonnenstrahlen unmerklich blieb, während die des zerstreuten Lichtes ziemlich beträchtlich war, und ganz dasselbe wurde häufig bei niederen Sonnenstande in Cheetham Hill sowohl, als in Owens College beobachtet. Die optische Intensität der sichtbaren directen Strahlen war in diesen Fällen ganz bedeutend, indem ein starker Schatten geworfen wurde; aber die brechbarsten Strahlen fehlten gänzlich und das Verhältniss wurde unendlich. Bei einigen Versuchen in Cheetham Hill and Owens College wurde nebst den chemischen Lichtintensitäten vom Sonnenlicht und zerstreuten Himmelslicht auch die optischen durch genaue Beobachtungen verglichen. Eine Vergleichung der gewonnenen Resultate ergab, dass, wenn die Sonne die Höhe  $25^{\circ} 16'$  hatte, das mittlere Verhältniss der chemischen Intensitäten des directen Sonnenlichtes zu der des zerstreuten Himmelslichtes gleich 0.23, während jenes der optischen Intensitäten gleich 4.00 war. In einem anderen Falle ergab sich bei einer Sonnenhöhe von  $12^{\circ} 3'$  als mittleres Verhältniss der chemischen Lichtintensitäten der Werth 0.053, als mittleres Verhältniss der optischen Intensitäten der Werth 1.400. Die Wirkung der Atmosphäre auf die chemischen wirksamen Strahlen war also im ersten Falle 17.4mal, im zweiten Falle 26.4mal grösser, als der Einfluss der Atmosphäre auf die optisch wirksameren Strahlen. Aus den erwähnten Versuchen scheint sich nach Roscoe zu ergeben:

1. Dass der Einfluss der Atmosphäre auf die brechbarsten und chemisch wirksamsten Sonnenstrahlen durch Gesetze geregelt wird, welche gänzlich verschieden sind von denen, welche sich auf die Hypothese der Reflexion durch kleine Dunstbläschen stützen;

2. dass das Verhältniss der chemischen Intensität des directen Sonnenlichtes zum zerstreuten Himmelslichte für eine bestimmte Sonnenhöhe an verschiedenen Orten kein constantes ist, sondern mit der Durchsichtigkeit der Atmosphäre wechselt, und

3. dass dieses Verhältniss der chemischen Intensität nicht im Geringsten mit dem Verhältnisse der optischen Intensität, wie das Auge sie auffasst, übereinstimmt, indem die Atmosphäre eine 17.4mal grössere Einwirkung auf die chemischen, als auf die sichtbaren optischen Strahlen ausübt, wenn die Sonne die Höhe von  $25^{\circ} 16'$ , und eine 26.4mal grössere, wenn die Sonne die Höhe von  $12^{\circ} 3'$  erreicht hat.

In den Jahren 1865—1867 liess Roscoe<sup>1)</sup> durch J. V. Baker im Observatorium zu Kew, und behufs Bestimmung der chemischen Lichtintensitäten in den Tropen im Jahre 1866 durch Thorpe in Para ( $1^{\circ} 28'$  südlicher Breite und  $48^{\circ} 30'$  westlicher Länge), im nördlichen Brasilien eine Reihe von photochemischen Massbestimmungen ausführen.

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annalen Bd. 132, pag. 404.



In Kew wurden die Beobachtungen dreimal des Tages gemacht; es sind daher die erhaltenen Resultate weit entfernt, die stündlichen Schwankungen der chemischen Intensität zu zeigen und stellen auch die Integrale für die tägliche Intensität nur annähernd die Veränderungen dar, welche von Tag zu Tag stattfinden.

Hingegen aber geben sie mit grosser Genauigkeit das Steigen und Fallen der chemischen Intensität während des Wechsels der Jahreszeiten an und gestatten, die mittlere monatliche und jährliche Intensität von Kew zu bestimmen.

Die Beobachtungen in Kew reichen vom 1. April 1865 bis 1. April 1867 und es wurde an jenen Tagen, an welchen eine hinlängliche Zahl von Beobachtungen gemacht wurde, die mittlere chemische Intensität bestimmt. Aus den auf diese Weise erhaltenen Resultaten ergibt sich, dass die mittlere chemische Intensität constant ist für Zeiten, welche gleich weit von einander sind, d. h. für gleiche Höhen der Sonne sind die chemischen Intensitäten gleich.

So z. B. war das Mittel aus 207 Beobachtungen, welche im Jahre 1865 um 9 Uhr 34 Min. des Morgens ausgeführt wurden, gleich 153; jenes von 197 Beobachtungen, welche in demselben Jahre um 2 Uhr 27 Min. Nachmittags ausgeführt wurden, gleich 159.

Im Jahre 1866 war das Mittel von 283 Beobachtungen um 9 Uhr 49 Min. Vormittags gleich 119, jenes um 2 Uhr 29 Min. Nachmittags gleich 116. Die 62 Morgenbeobachtungen von 1867 (um 9 Uhr 50 Min.) gaben als Mittel 0.044, die 58 Nachmittagsbeobachtungen (2 Uhr 26 Min.) 0.047.

Es betrug daher das Mittel von 552 Morgenbeobachtungen in den Jahren 1865, 1866, 1867: 0.105; das Mittel von 529 Beobachtungen in denselben Jahren: 0.107. Aus diesen Ergebnissen glaubte Roscoe mit Sicherheit schliessen zu können, dass das Maximum der täglichen Intensität, nicht wie die Temperatur, erst nach 12 Uhr den höchsten Stand erreiche.

Um einen Ausdruck zu finden, welcher die Beziehung zwischen der Höhe der Sonne und der chemischen Intensität darstellt, wurde in Heidelberg an einem wolkenlosen Tage eine Reihe Beobachtungen bei sehr verschiedenem Stande der Sonne gemacht.

Die Beziehung zwischen Sonnenhöhe und chemischer Intensität, welche sich hiebei ergab, liess sich durch die Formel:

$$CJ_a = CJ_o + \text{Const.} \times a$$

ausdrücken, worin  $CJ_a$  die chemische Intensität bei einer Sonnenhöhe  $= a$ ,  $CJ_o$  bei einer Sonnenhöhe  $= 0$ , überdies die Constante eine Zahl bedeutet, welche aus den Beobachtungen berechnet werden muss.

Dass diese Formel die Beziehung sowohl für die Beobachtungen in Heidelberg als auch in Para (siehe unten) gut wiedergibt, zeigt sich aus der nahen Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Intensitäten für beide Orte. Für Heidelberg ergab sich:



Tabelle XVIII.

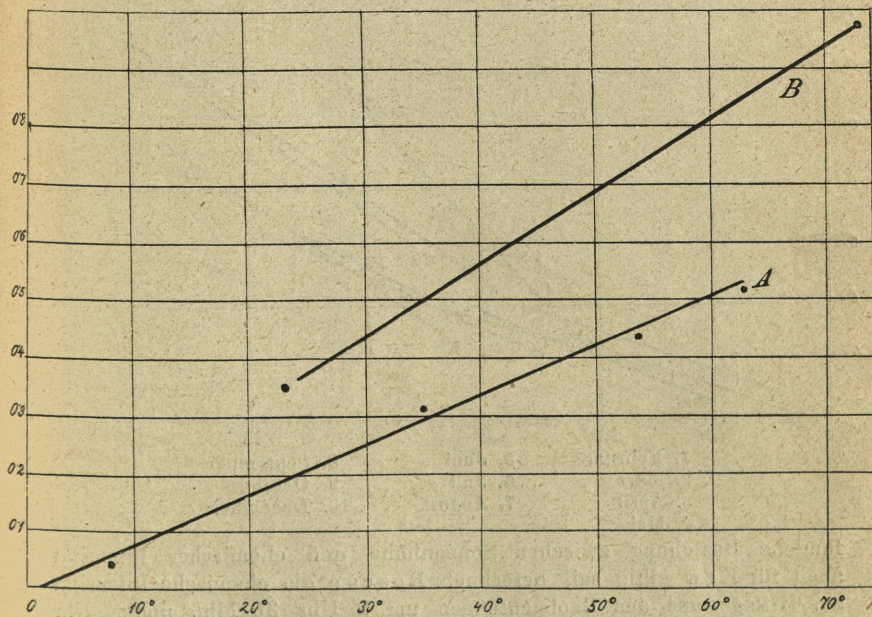
Sonnenhöhe	Chemische Intensität	
	beobachtet	nach der Formel berechnet
7° 15'	0·050	0·050
24° 43'	0·200	0·196
34° 34'	0·306	0·276
53° 37'	0·437	0·436
62° 30'	0·518	0·506

Für Para:

Tabelle XIX.

Anzahl der Versuche	Mittlere Sonnenhöhe	Chemische Intensität	
		beobachtet	nach der Formel berechnet
22	73° 40'	0·964	0·959
11	60° 40'	0·769	0·800
11	49° 28'	0·685	0·666
10	22° 58'	0·344	0·338

Fig. 33.





Die Werthe der beiden Tabellen sind im Diagramm (Fig. 33) graphisch dargestellt und gilt die Linie A für Heidelberg, jene B für Para. Unter der wohl zulässigen Annahme, dass die oben ge-

Fig. 34.

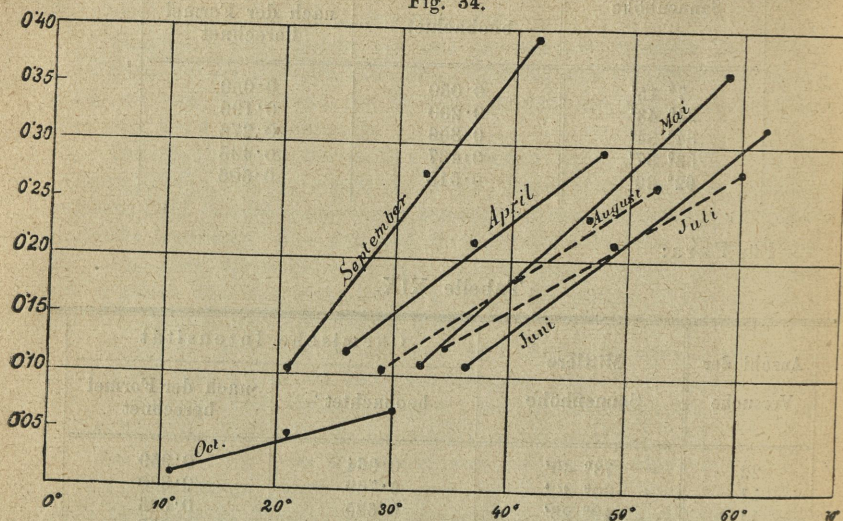
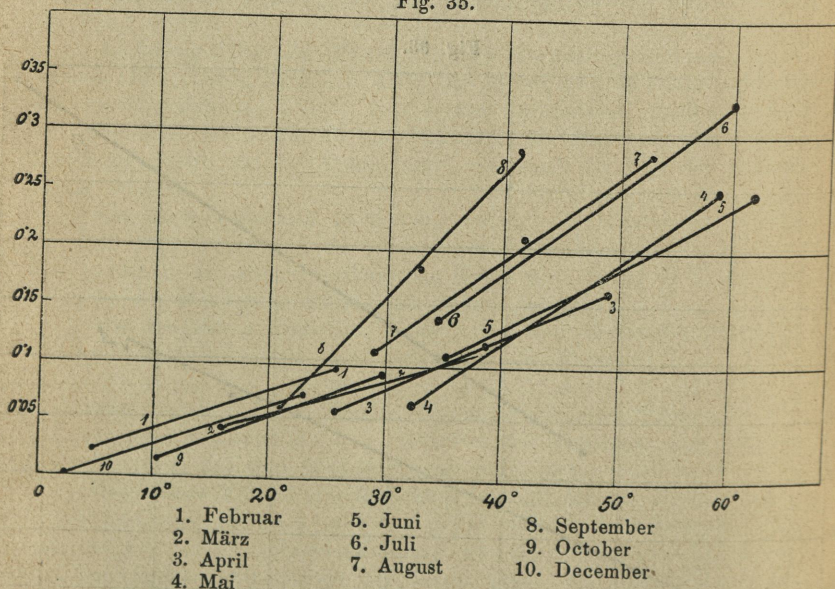


Fig. 35.



fundene Beziehung zwischen Sonnenhöhe und chemischer Intensität auch für Kew giltig sei, berechnete Roscoe die chemische Intensität am Mittage aus den Beobachtungen um 2 Uhr 30 Min. und 4 Uhr 30 Min. Nachmittags.



Die aus den täglichen Beobachtungen um 9 Uhr 30 Min. Früh, 2 Uhr 30 Min. und 4 Uhr 30 Min. Nachmittags bestimmten monatlichen Mittelwerthe, sowie die aus der Formel berechneten Werthe für 12 Uhr Mittags sind in der Fig. 34 für 1865, in der Fig. 35 für 1866 graphisch dargestellt.

Diese einfache Beziehung zwischen Sonnenhöhe und chemischer Intensität findet, wie sich aus Betrachtung der Linien ergibt, nicht statt, wenn die Sonne nur wenige Grade über dem Horizonte steht, da hier wegen der dichter Schichten der Atmosphäre die Erscheinungen der Opalescenz am stärksten hervortreten und die Resultate der Berechnung ungenau machen. Nur für die Heidelberger Beobachtungen gilt jene Beziehung auch für geringe Sonnenhöhen, da die Beobachtungen in einer Höhe von 600 m über dem Meeresspiegel gemacht wurden, eine Erhebung, welche über den dichter Schichten der Atmosphäre liegt.

Tabelle XX.

D a t u m		Chemische Intensität		Feuchtigkeit		Wolken	
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
1865	April .....	97.8	77.1	3.32	0.71	4.1	1.9
	Mai .....	117.8	98.6	3.63	0.72	6.3	0.5
	Juni .....	82.3	83.9	3.23	0.73	4.5	1.6
	Juli .....	114.4	105.6	4.82	0.74	6.0	1
	August .....	88.9	84.2	4.50	0.78	6.9	0.6
	September ..	107.8	114.6	4.81	0.72	2.4	3.6
	October .....	23.4	30.4	3.68	0.83	4.0	1.9
	November ....	17.8	13.2	3.12	0.85	6.7	0.5
	December ....		8.0	2.98	0.88	7.5	0.3
1866	Jänner .....	15.0	15.9	2.82	0.85	6.0	0.5
	Februar .....	24.3	24.2	2.63	0.81	6.4	0.5
	März .....	34.5	30.6	2.44	0.81	5.6	0.4
	April .....	52.4	49.9	3.02	0.80	6.3	0.7
	Mai .....	78.9	70.0	2.83	0.67	5.0	0.8
	Juni .....	92.3	86.1	4.52	0.76	6.6	1
	Juli .....	106.9	111.9	4.33	0.73	6.0	0.9
	August .....	94.5	95.2	4.29	0.74	7.2	0.5
	September ...	70.1	100.3	4.13	0.83	6.4	0.7
	October .....	29.5	40.2	3.82	0.88	6.3	0.7
	November ...	15.6	17.7	2.96	0.83	5.3	0.9
	December ...	..	14.0	3.09	0.88	6.9	0.4
1867	Jänner .....	13.9	8.3	..	0.86	7.8	0.3
	Februar .....	21.7	17.5	2.86	0.82	7.2	0.4
	März .....	30.6	27.0	2.33	0.83	7.7	0.2

Das Fallen und Steigen der mittleren monatlichen chemischen Lichtintensität für die Zeit vom April 1865 bis April 1867 in Kew für die verschiedenen Tagesstunden stellen die Fig. 36—39 graphisch



dar. In der Tabelle XX sind die darauf bezüglichen Werthe zusammengestellt und es enthält die zweite Columnne die mittleren monatlichen

Fig. 36.

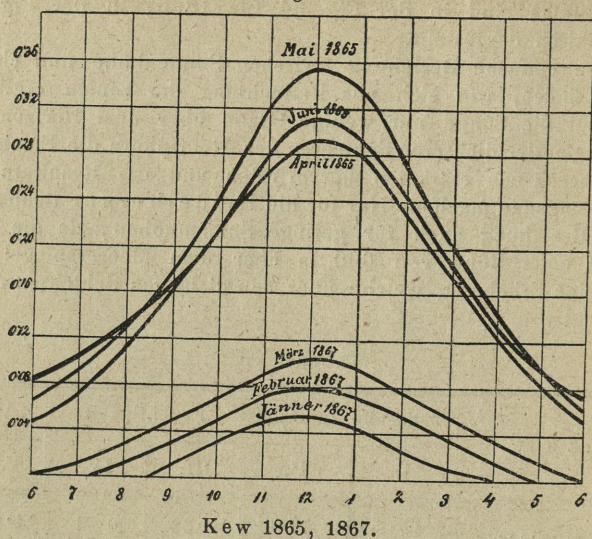
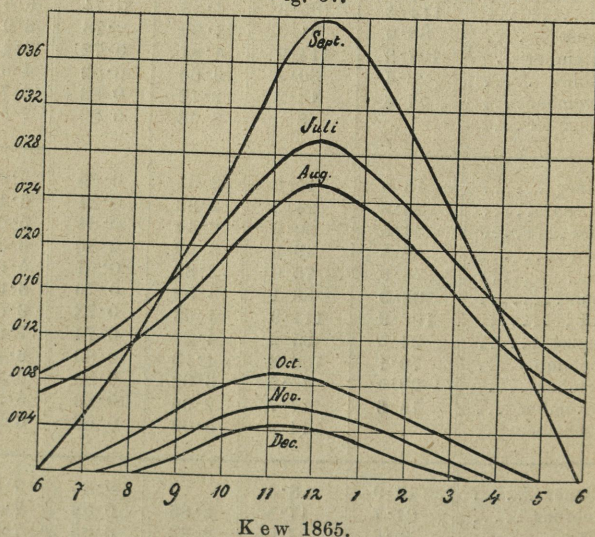


Fig. 37.

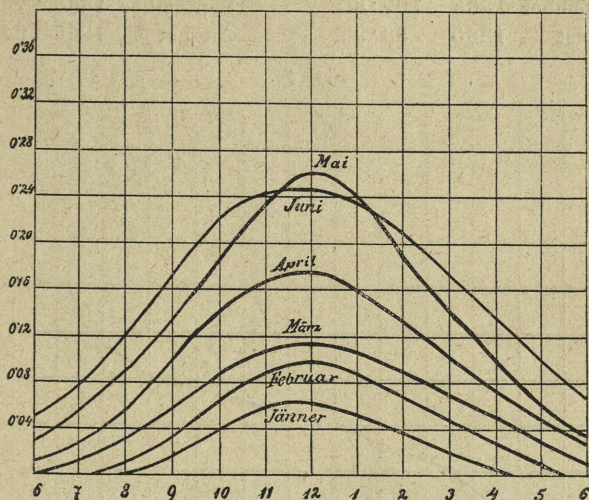


Integrale, wie sie aus den Curven (nach Roscoe's Methode der Integration), die dritte Columnne, wie sie aus den täglichen Beobachtungen bestimmt wurden. Die vierte Columnne enthält die Durchschnittswerthe der Luftfeuchtigkeit (die Zahlen bedeuten Grade per Cubikfuss); die



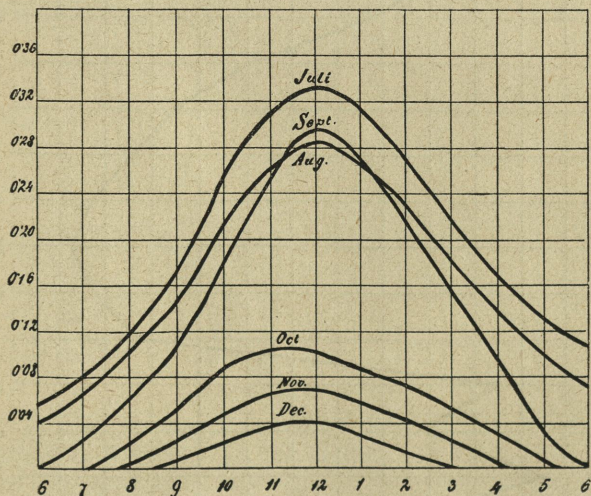
fünfte gibt die relative Feuchtigkeit der Monate, die sechste die Durchschnittswerthe für die Wolkenmenge während der Beobachtungszeit, wobei eine vollständige Ueberwölkung = 1 angenommen wurde.

Fig. 38.



Kew 1866.

Fig. 39.



Kew 1866.

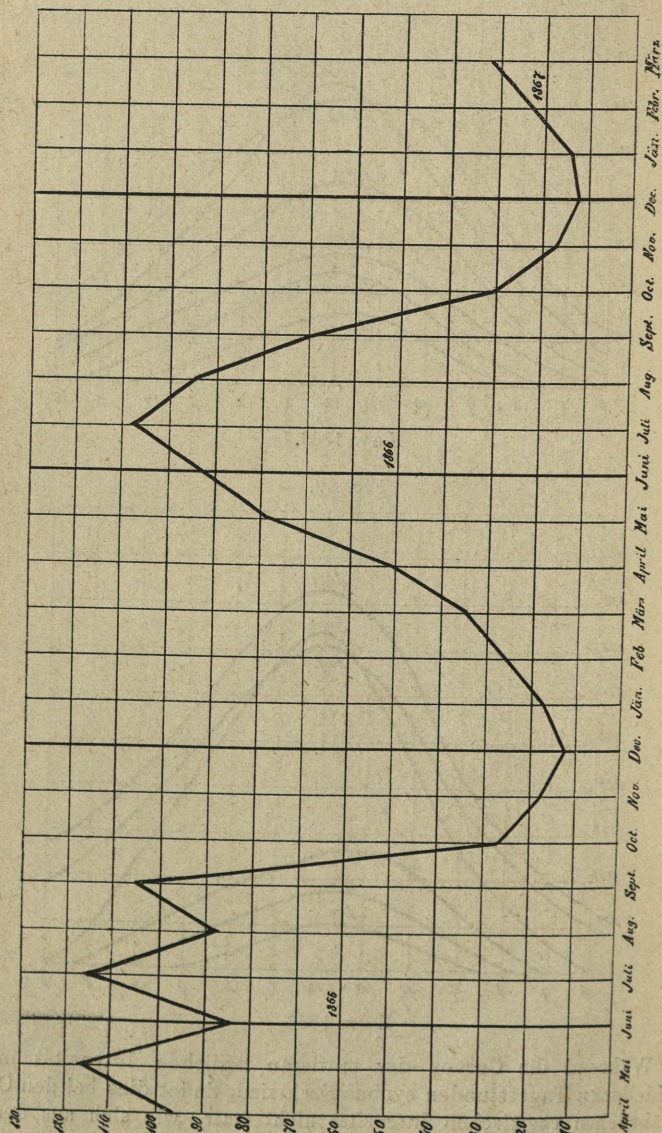
Während die Curven der mittleren täglichen Intensität in den verschiedenen Tagesstunden symmetrisch sind, findet dies bei den Curven der jährlichen chemischen Intensität nicht statt, wie sich aus der Ver-



gleichung der monatlichen Mittelwerthe für die zwei Monate März und April und denen von August und September ergibt.

März	1867	30·5	März	1866	34·5
April	1865	97·8	April	1866	52·4
September	1865	107·8	September	1866	70·1
August	1865	88·9	August	1866	94·5

Fig. 40.

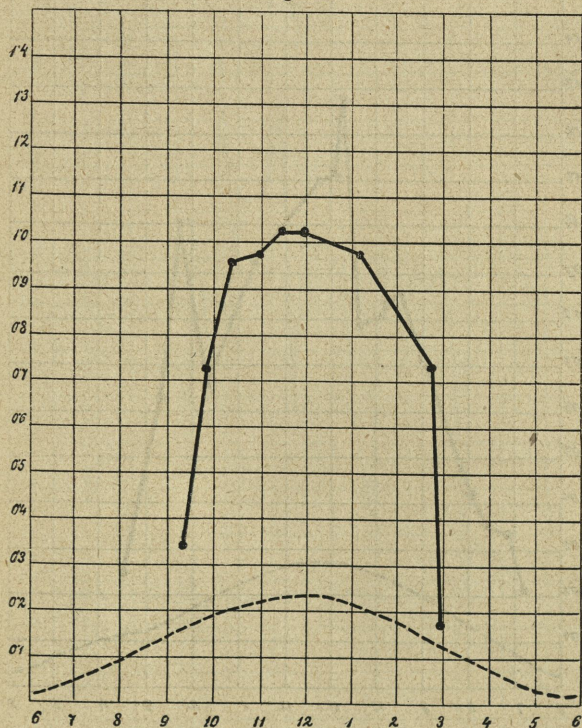




Für je 100 chemisch wirksame Strahlen, welche im März und April 1865, 1866, 1867 in Kew vorhanden sind, finden sich im September und August 1865 und 1866 je 167 Strahlen, während die mittlere Sonnenhöhe in beiden Fällen gleich ist.

Die Curve Fig. 40 zeigt den Wechsel der chemischen Lichtintensität in Kew für die Zeit vom April 1865 bis April 1867. Die entschiedenen Unterschiede zwischen den chemischen Intensitäten im Frühjahr und Herbst werden, wie Roscoe gefunden, nicht durch die grössere Wolkenmenge im Frühjahr gegenüber dem Herbst, sondern durch die geringere Durchsichtigkeit der Atmosphäre in ersterer Jahreszeit bedingt. Ein Vergleich der Daten der obigen Tabelle lässt dies ersehen.

Fig. 41.



Para 12. April 1866.

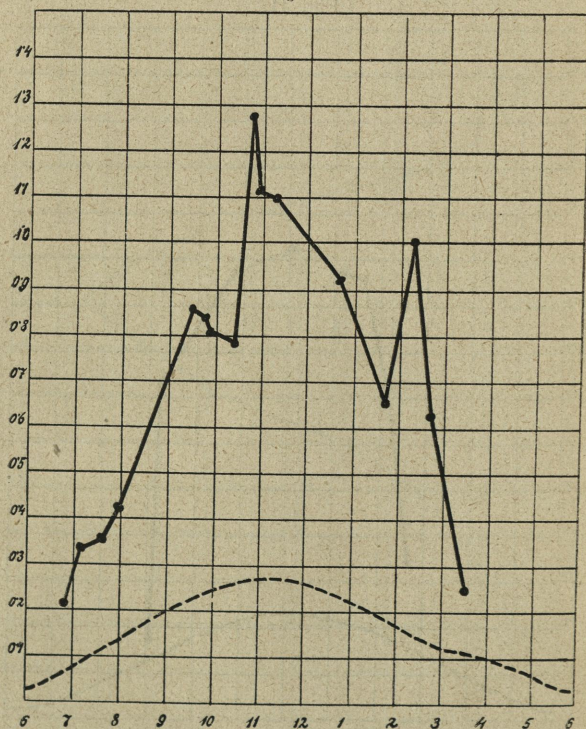
Die mittlere Wolkenmenge ergibt sich für März 1867 und April 1865 gleich 4.7, während dieselbe im März und April 1866 gleich 5.9, und in den Herbstmonaten desselben Jahres gleich 6.8 war. Vergleicht man die Anzahl der Beobachtungen, welche gemacht wurden, wenn die Sonne schien, mit der Zahl derjenigen, wenn sie von Wolken bedeckt war, so ergibt sich, dass bei den 69 Beobachtungen, welche im April 1865 gemacht wurden, das Verhältniss zwischen Ueberwölkung und Sonnenschein 1 : 1.9 war, während im August und September bei



130 Beobachtungen dasselbe wie 1 : 2·1 war. Im Jahre 1866 war bei 123 Beobachtungen im Frühjahre dieses Verhältniss so, dass auf eine Ueberwölkung 0·55 Sonnenschein kam und bei den 122 Herbstbeobachtungen fand genau dasselbe Verhältniss statt, nämlich auf eine Ueberwölkung 0·60 Sonnenschein. Es ergibt sich daraus, dass der Einfluss der wechselnden Wolkenmenge durch die Anzahl der Beobachtungen eliminirt wurde.

Als einzig zulässige Erklärung muss daher angenommen werden, dass die Luft im Frühjahre undurchsichtiger sei als im Herbste. Für die sichtbaren Strahlen ist es bekannt, dass die Durchsichtigkeit der Luft mit der Feuchtigkeitsmenge zunimmt und es ist nicht unwahr-

Fig. 42.



Para, 19. April 1866.

scheinlich, dass dasselbe auch für die chemisch wirksamen Strahlen stattfindet. Nun enthielt im März 1867 und April 1865 ein Kubikfuss Luft im Mittel 2·82 g Wasserdampf, im August und September dagegen 4·65 g. Im März und April 1861 betrug die Menge des Wasserdampfes 2·8 g und im August und September desselben Jahres 4·21 g.

Die Feuchtigkeit im Frühlinge verhält sich daher zu der im Herbst wie 1 : 1·65 im Jahre 1865, und wie 1 : 1·50 im Jahre 1866. Ein anderer Factor, welcher die Durchsichtigkeit der Atmosphäre beeinflusst, darf nicht übersehen werden; die Luft enthält immer eine grosse Menge

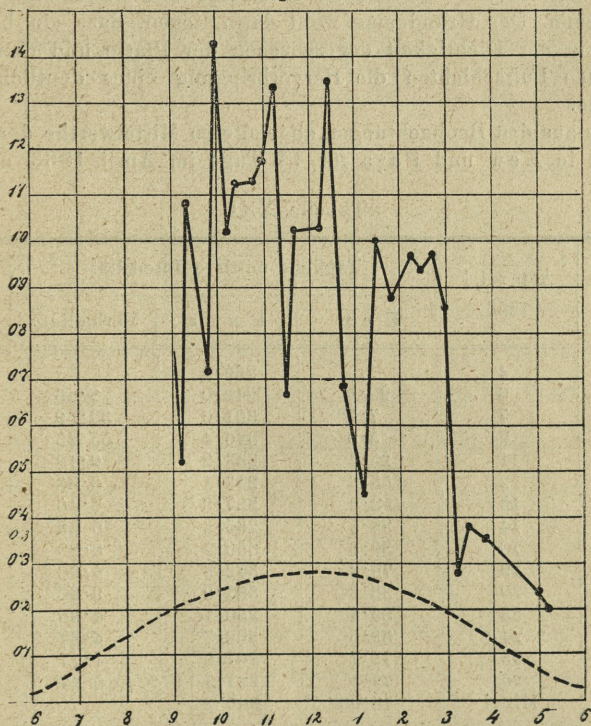


fein vertheilter, fester Körperchen, welche darin herumschweben und die Erscheinung der atmosphärischen Opalescenz hervorrufen.

Im Frühjahr sind aber die Luftbewegungen heftiger als im Herbste; hiedurch muss im Frühjahr die Menge der in der Luft schwebenden Theilchen vermehrt werden und dafür wird die chemische Lichtintensität schwächer sein als im Herbste bei stiller Luft.

Die Untersuchungen der chemischen Lichtintensität in Para wurden, wie oben erwähnt, von Roscoe's Assistenten Thorpe ausgeführt. Para liegt an einem Seitenarme des Amazonenstromes unter  $48^{\circ} 30'$  westlicher Länge und  $1^{\circ} 28'$  südlicher Breite. Die Versuche wurden am 4. April angefangen und am 26. April 1866 beendet. Die Station besass einen freien Horizont.

Fig. 43.



Para, 23. April 1866.

Da bei Anfang der Beobachtungen die Regenzeit schon begonnen hatte, so sind die Veränderungen in der chemischen Intensität nicht nur von Stunde zu Stunde, sondern von Minute zu Minute sehr plötzlich und merkwürdig und es wurden deshalb eine grosse Anzahl täglicher Beobachtungen nothwendig. Die Curven in den Figuren 41—43 zeigen den Wechsel der chemischen Intensität zu Para; die punktirten Linien unter diesen Curven stellen die entsprechende chemische Wirkung in Kiew dar und eine Vergleichung beider zeigt, welch' ein enormer



Wechsel in der chemischen Intensität unter einer tropischen Sonne in der Regenzeit stattfindet. Regelmässig an Nachmittagen und manchmal auch zu anderen Tagesstunden überzieht sich der Himmel mit schwarzen Gewitterwolken, welche, während sie den Regen in Form eines Wolkenbruches herabsenden, die chemische Wirkung der Sonne beinahe auf Null herabdrücken. Das Gewitter verzieht sich rasch und die chemische Intensität erhebt sich wieder schnell zu ihrem normalen Werthe. Wenn man die täglichen mittleren Intensitäten derselben Tage von Para und Kew vergleicht, so erhält man eine Idee von der chemischen Lichtwirkung in den Tropen und es wird daraus klar, dass die Angabe vieler Photographen, man brauche unter dem vollen Glanze einer tropischen Sonne längere Belichtungszeit bei photographischen Aufnahmen, als in der nebeligen Atmosphäre Londons, keinesfalls einer Veränderung in der chemischen Intensität der Sonne zugeschrieben werden kann. Der Grund mag wohl darin liegen, dass ein beständiger Wechsel in der Dichtigkeit der zwischen der Platte und dem Objectiv befindlichen Luftschichten die Hervorbringung eines deutlichen Bildes erschwerte.

Die aus den Beobachtungen abgeleiteten Mittelwerthe der täglichen Intensität in Kew und Para für 15 Tage im April 1866 enthält die

Tabelle XXI.

A p r i l 1866	Tägliche mittlere Intensität		
	K e w	P a r a	Verballicht
4	..	269.4	..
6	28.6	242.0	8.46
7	7.7	301.0	39.09
9	5.9	326.4	55.25
11	25.4	233.2	9.18
12	55.8	203.1	3.66
13	52.2	337.8	6.46
14	38.5	265.3	6.89
18	39.8	350.1	8.80
19	75.2	352.3	4.68
20	38.9	385.0	9.90
23	80.4	350.1	4.35
24	83.6	362.7	4.34
25	73.7	307.8	4.17
26	39.1	261.1	6.67
Mittel	46.06	303.2	..

Aus derselben ersieht man, dass die chemische Wirkung des gesammten Tageslichtes im April 1866 in Para 6.58mal grösser war als in Kew.

Um eine Vorstellung über den Gang der täglichen chemischen Intensität unter dem Aequator bei klarem Himmel zu bekommen, wurden alle Beobachtungen, welche, wenn die Sonne schien, ausgeführt wurden, zusammengestellt; die so erhaltenen Mittelzahlen sind auf Tabelle XXII zusammengestellt und in Fig. 44 graphisch dargestellt.

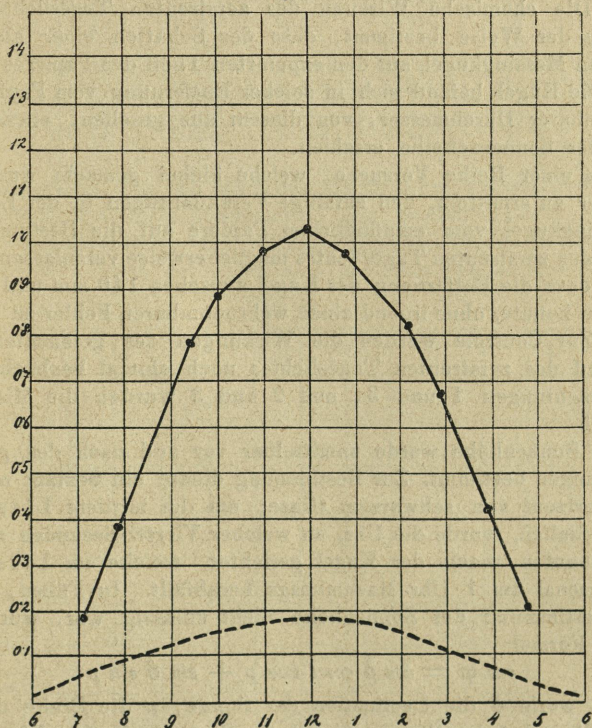


Tabelle XXII.

Mittlere Zeit	Anzahl der Versuche	Intensität
7 <sup>h</sup> 3 <sup>i</sup>	11	0·196
7 54	11	0·389
9 24	8	0·789
10 1	19	0·871
11 5	27	0·983
12 1	21	1·028
12 54	13	0·981
2 5	17	0·820
2 54	14	0·664
3 57	7	0·406
4 49	4	0·214

Eine Beobachtung der Curve zeigt eine regelmässige Zunahme des Vormittags und Abnahme des Nachmittags; dieselbe ist symmetrisch und das Maximum fällt mit der Mittagsstunde zusammen. Die punktirte

Fig. 44.



Linie ist die Curve der mittleren chemischen Lichtintensität in Kew; das Verhältniss zwischen diesen zwei Intensitäten ist wie 6·6 : 1.



Die Schwierigkeit, in England eine genügende Anzahl aufeinander folgender klarer Tage zu finden, veranlassten H. E. Roscoe im Vereine mit T. E. Thorpe<sup>1)</sup>, an der Westküste Portugals, wo der Himmel während der Monate Juli und August gewöhnlich wolkenfrei ist, eine Reihe von Messungen zu dem Zwecke vorzunehmen, um die Beziehungen zwischen Sonnenhöhe und chemischer Intensität des gesammten Tageslichtes mit möglichster Genauigkeit bestimmen zu können.

Die Beobachtungen wurden im Herbste 1867 in Quintado, Estero, Furado (38° 40' nördlicher Breite und 9° östlicher Länge) und zwar so weit als möglich jede Stunde gemacht. Das empfindliche Papier wurde in völlig horizontaler Lage der Beleuchtung ausgesetzt und befand sich der Apparat etwas über 1 m über dem Boden eines sandigen Feldes. Mit Ausnahme eines Hauses, welches sich 130 Schritt östlich vom Beobachtungsorte befand und dessen Dach einen Winkel von 7° mit der Ebene des Papiere machte, war der Horizont vollkommen frei.

Alle Versuche wurden in nachstehender Reihenfolge gemacht:

1. Die chemische Wirkung des gesammten Tageslichtes wurde nach der oben angegebenen Weise bestimmt.
2. Die chemische Wirkung des zerstreuten Tageslichtes wurde hierauf in der Weise bestimmt, dass der Schatten einer kleinen geschwärzten Messingkugel auf den exponirten Theil des Papiere geworfen wurde. Die Kugel befand sich in solcher Entfernung vom Papiere, dass ihr scheinbarer Durchmesser, von diesem aus gesehen, etwas grösser als der der Sonnenscheibe erschien.

Aus einer Reihe Versuche, welche hiebei gemacht wurden, um den Fehler zu ermitteln, den zufällige Veränderungen in der Entfernung der Messingkugel vom empfindlichen Papiere auf die Bestimmung der Wirkung des zerstreuten Tageslichtes möglicherweise veranlassen könnten, ergaben, dass die Entfernung der Kugel zwischen 140 mm und 190 mm schwanken konnte, ohne irgend einen wahrnehmbaren Fehler zu erzeugen.

3. Zur Controle wurden die Wirkungen des gesammten Tageslichtes und des zerstreuten Tageslichtes noch einmal beobachtet. Aus den Beobachtungen 1 und 3, und 2 und 3 wurden die Mittelwerthe genommen.

Die Sonnenhöhe wurde unmittelbar vor und nach den genannten Beobachtungen bestimmt. Zur Bestimmung diente ein Sextant mit künstlichem Horizont von schwarzem Glase; um die mittlere Lissaboner Zeit zu erhalten, wurde die Uhr, an welcher Viertel-Secunden abgelesen werden konnten, nach der Kugel gerichtet, welche im Lissaboner Marine-Arsenal um 1 Uhr Nachmittags herabfällt. In Fällen, wo eine directe Bestimmung der Sonnenhöhe nicht zulässig war, wurde selbe nach der Formel

$$\cos \varphi = \cos \delta \cos t \cos p + \sin \delta \sin p$$

berechnet, worin  $\delta$  die Declination der Sonne,  $p$  die Breite des Ortes = 38° 40' und  $t$  den Stundenwinkel der Sonne bedeutet. Die meteor-

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annalen für Phys. und Chemie. Ergänzungs., V. p. 177.  
— Phil. Trans. 1870, p. 309.



logischen Erscheinungen zur Zeit des Versuches als: Bewölkung, Windrichtung, Stand am trockenen und nassen Thermometer, Wasserdampf in der Luft, Feuchtigkeitsgrad der Luft und Barometerstand wurden sorgfältig notirt.

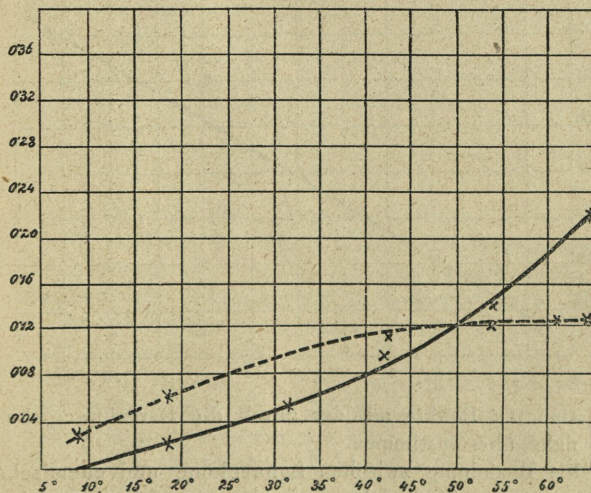
Die folgende Tabelle XXIII enthält eine übersichtliche Zusammenstellung der von Roscoe und Thorpe erhaltenen Resultate.

Tabelle XXIII.

Stunde	Mittlere Sonnen- höhe	Mittlere chemische Intensität			Zahl der Beobach- tungen	Differenz
		Sonnen- licht	Zer- streutes Licht	Total		
6 <sup>h</sup> 0' a. m.	12° 23'	0·000	0·041	0·041	3	+0·003
6 0 p. m.	9 28	0·000	0·035	0·035	12	
7 0 a. m.	19 14	0·020	0·061	0·081	8	-0·0025
5 0 p. m.	20 09	0·025	0·062	0·087	10	
8 0 a. m.	30 33	0·052	0·097	0·149	11	-0·005
4 0 p. m.	31 54	0·053	0·104	0·157	11	
9 0 a. m.	41 43	0·102	0·114	0·216	11	+0·001
3 0 p. m.	42 43	0·099	0·115	0·214	11	
10 0 a. m.	53 01	0·149	0·130	0·279	13	+0·025
2 0 p. m.	53 18	0·108	0·120	0·228	6	
11 0 a. m.	61 09	0·204	0·131	0·335	13	+0·009
1 0 p. m.	61 07	0·184	0·133	0·317	11	
12 0 m.	64 14	0·221	0·138	0·359	11	

Im Diagramm Fig. 45 sind die Werthe der dritten und vierten Verticalcolumn graphisch dargestellt. Die punktirte Linie stellt die Intensität des zerstreuten, die vollausgezogene jene des Sonnenlichtes dar. Die beiden Curven schneiden sich bei einer Sonnenhöhe von 50°,

Fig. 45.





bei welcher also die Intensitäten der beiden Lichtquellen einander gleich sind.

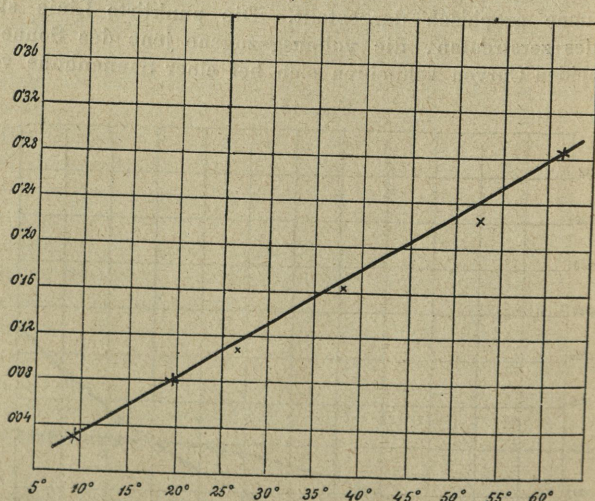
Der Umstand, dass die Curve des directen Sonnenlichtes bei  $10^0$  die Nulllinie schneidet, bestätigt die Voraussetzung Roscoe's, dass dem directen Sonnenlichte bei Höhen unter  $10^0$  alle chemischen Strahlen entzogen sind. Wenn man aus der obigen Tabelle die in denselben Abständen vom Mittag erhaltenen Werthe zusammenfasst und daraus das Mittel nimmt, erhält man:

Tabelle XXIV.

Zahl der Beobachtungen	S o n n e n- h ö h e	Chemische Intensität			Berechnet nach der Formel
		Sonnenlicht	Zerstreutes Licht	Total	
15	$9^0 51'$	0.000	0.038	0.038	0.035
18	19 41	0.023	0.062	0.085	0.089
22	31 14	0.052	0.100	0.152	0.154
22	42 13	0.100	0.115	0.215	0.215
19	53 07	0.136	0.126	0.262	0.275
24	61 08	0.195	0.132	0.327	0.320
11	64 14	0.221	0.138	0.359	0.337

Diese Werthe graphisch dargestellt (s. Fig. 46), zeigen, dass das Verhältniss zwischen Sonnenhöhe und chemischer Intensität für Höhen über  $10^0$  durch eine gerade Linie repräsentirt wird, indem die experi-

Fig. 46.



mentell bestimmten Punkte mit der durch die Berechnung bestimmten Linie sehr nahe übereinstimmen.

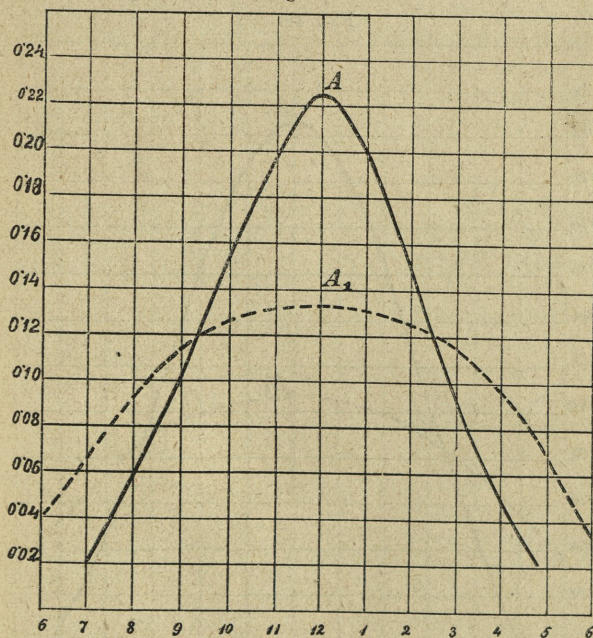
Dieselbe Beziehung zwischen Sonnenhöhe und chemischer Intensität des gesammten Tageslichtes, fand, wie früher gezeigt wurde,



auch für Heidelberg, Kew und Para statt, und es lässt sich jenes Verhältniss auch dann durch eine gerade Linie ausdrücken, wenn die chemische Intensität des Lichtes bei gleicher Sonnenhöhe für verschiedene Jahreszeiten und verschiedene Orte, je nach dem Durchsichtigkeitsgrade der Luft bedeutend variirt. Für Lissabon und Para sind z. B. die Intensitäten bei  $30^\circ$  Sonnenhöhe  $0.15$ , respective  $0.44$ , bei  $60^\circ$  Sonnenhöhe  $0.32$ , respective  $0.80$ .

Diese Veränderung in der Richtung der geraden Linie, die durch die Constante in der gegebenen Formel ausgedrückt wird, schreibt Roscoe der Opalescenz der Atmosphäre zu, indem bei gleicher Sonnenhöhe die chemische Intensität des Lichtes um so grösser ist, je höher die mittlere Temperatur ist; sie wird im Sommer am grössten, und grösser an Orten, die näher dem Aequator liegen als an solchen, die

Fig. 47.



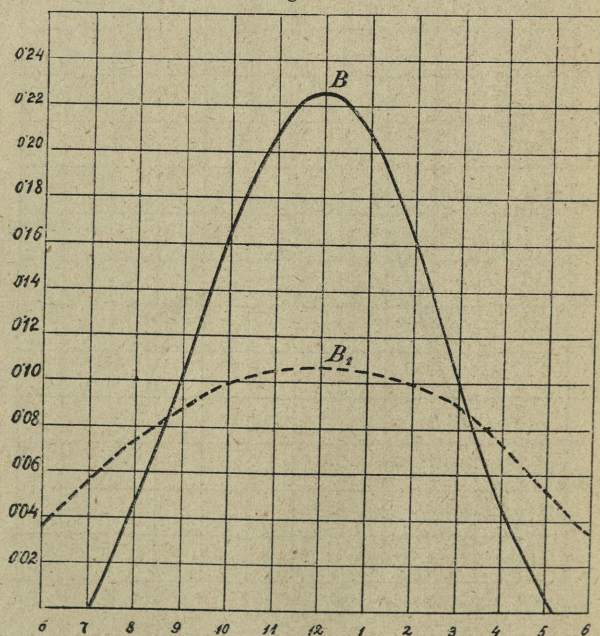
entfernter von demselben sind. Eine merkwürdige Uebereinstimmung zeigen die in Lissabon gemachten photochemischen Messungen mit denen, welche Bunsen und Roscoe mit dem Chlorknallgas-Photometer machten. Nachdem die bei letzterem zu Grunde gelegte Einheit sich mit jener bei den Versuchen in Lissabon nicht vergleichen lässt, so müssen die für Lissabon ( $38^\circ 40'$  n. Br.) experimentell erhaltenen und die für Neapel ( $40^\circ 52'$  n. Br.) berechneten Resultate dadurch auf ein gemeinschaftliches Mass gebracht werden, dass man die Wirkungen des directen Sonnenlichtes zur Mittagszeit in beiden Fällen als gleich annimmt und die übrigen Punkte der Curve für Neapel im gleichen Verhältniss reducirt. Die in den Diagrammen (Fig. 47) ge-



gezeichneten Curven  $AA_1$  beziehen sich auf Lissabon, die correspondirenden  $BB_1$  (Fig. 48) auf Neapel. Die Uebereinstimmung zwischen den Resultaten der zwei nach ganz verschiedenen Methoden gemachten Messungen erhellt noch aus dem nahen Zusammenfallen jener Phasen, bei welchen die chemische Intensität des Sonnenlichtes allein gleich jener des zerstreuten Tageslichtes ist.

Wie schon früher gezeigt wurde (siehe oben), ist an allen Orten, an denen die Sonne sich zu einer Höhe von über  $20^{\circ} 56'$  über den Horizont erhebt, die chemische Wirkung des zerstreuten Tageslichtes grösser als jene des directen Sonnenlichtes, und zwar so lange, bis die Sonne eine gewisse Höhe über dem Horizont erreicht hat. Nach und nach wird ein Punkt erreicht, an dem das directe Sonnenlicht und das zerstreute Tageslicht dieselbe chemische Intensität besitzen und von welchem an die Wirkung der ersteren kräftiger wird als die des letzteren.

Fig. 48.



Die Phase gleicher Beleuchtung, welche von Bunsen und Roscoe aus theoretischen Betrachtungen abgeleitet wurde, wird durch die Beobachtung bestätigt, indem der Unterschied zwischen den berechneten und den experimentell bestimmten Punkten im Mittel nur ungefähr 35 Minuten beträgt.

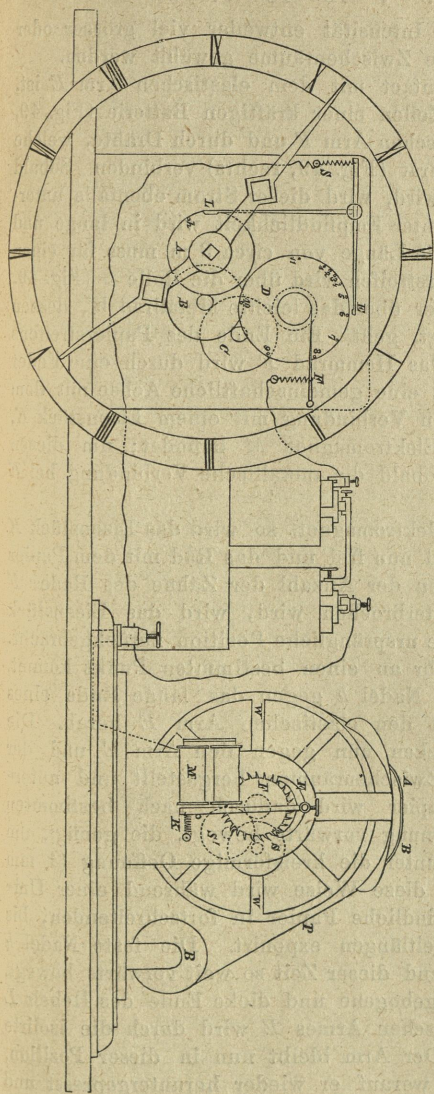
Die oben mitgetheilte Methode zur Messung der Lichtintensität nimmt viel Zeit und Mühe in Anspruch, indem die Beobachtungen wenigstens jede Stunde wiederholt werden müssen, um eine zufriedenstellende Curve der Tageswirkung zu geben. Roscoe<sup>1)</sup> modifizierte (1874)

<sup>1)</sup> Poggend. Annal. f. Phys. u. Chem. Bd. 151, pag. 268.



deshalb dieselbe derart, dass, ohne die Genauigkeit der Beobachtung zu verringern, die Arbeit auf ein Minimum reducirt wurde.

Fig. 49.



Da, wie bekannt, die chemische Intensität an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten grossen Veränderungen unterworfen ist, so ist es nöthig, dass behufs scharfer Bestimmung der chemischen Wirkung, das Papier innerhalb bestimmter Grenzen stets eine gewisse Schwärze erhalte. Dies erzielte Roscoe dadurch, dass er verschiedene Punkte des Streifens schnell hintereinander verschiedene Zeitlängen exponirte; hiezu bediente er sich der nachstehend beschriebenen Einrichtung.

Das Minutenrad der Uhr *A* (Fig. 49 links) ist mit drei Rädern (*B C D*) der Reihe nach so verbunden, dass das letzte Rad *D* sich einmal alle zwei Minuten um seine Achse dreht. An der Peripherie dieses metallenen Rades sind elf starke Platinnadeln befestigt (mit den Zahlen 1—11 bezeichnet). Jede dieser Nadeln ragt etwa 3 mm aus der Oberfläche des Rades hervor. Wenn sich dieses Rad umdreht, wird der Reihe nach jede dieser Nadeln einen Augenblick in metallische Verbindung mit dem elastischen Metallarm *E* gebracht, dessen Ende mit Platin bedeckt ist. Die Platinnadeln sind so am

Rade befestigt, dass der Contact nur einen Augenblick dauert, dann wieder unterbrochen wird, bis die nächste Nadel in Position kommt. Dieses geschieht im ganzen elfmal. Die Intervalle, während welcher der Contact unterbrochen wird, sind verschieden je nach den Zwischen-



räumen zwischen den Platinnadeln. Roscoe fand für England folgende Uterbrechungszeiten am zweckmässigsten:

Intervall:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Secunden:	2	3	4	5	7	10	12	17	20	30

Für andere Orte, wo die Intensität entweder viel grösser oder viel geringer ist, müssten andere Zwischenräume gewählt werden.

Während das Rad im Contact mit dem elastischen Arm *E* ist, geht ein Strom, von mehreren Zellen einer kräftigen Batterie (Fig. 49, Mitte) durch einen zweiten elastischen Arm *F* und durch Drähte, welche die Uhr mit dem Insulations-Apparat (Fig. 49, rechts) verbinden. Sobald der Contact bei *E* unterbrochen wird, wird dieser Strom ebenfalls unterbrochen. Das Papier von constanter Empfindlichkeit wird in lange und schmale Streifen zerschnitten; die Länge von circa 3 m muss für einen Tag genügend sein. Dieser Papierstreifen wird über die Rolle *B* (Fig. 49, rechts) gewunden, von welcher er über das leichte Metallrad *W*, dessen Durchmesser etwa 15 cm beträgt, geht. Ein Ende des Papierstreifens ist an diesem Rade befestigt. Das Hemmrad *F* wird durch eine Feder *E* in Bewegung gesetzt und hat eine gemeinschaftliche Achse mit dem Rade *W*. Die Hemmung *E* ist in Verbindung mit einem Eisenstück *K*, welches sich nahe an einem Elektromagnet *M* befindet; um diesen Elektromagnet geht ein Strom, sobald die metallische Verbindung bei *E* (Fig. 49, links) hergestellt ist.

Geht ein Strom um den Elektromagnet, so wird das Eisenstück *K* angezogen, die Hemmung *E* wird nun frei und das Rad mit dem Papier um eine Strecke bewegt, die von der Anzahl der Zähne des Rades *F* abhängt. Sobald der Strom unterbrochen wird, wird das Eisenstück mittelst einer Spiralfeder *S* in die ursprüngliche Position zurückgebracht. Wenn das Minutenrad *A* der Uhr an einen bestimmten Punkt kommt, drückt eine auf ihm befindliche Nadel *h* gegen das lange Ende eines Hebels *L*; dieser Hebel drückt den elastischen Arm *E* herab. Die Platinnadeln des Rades *D* drücken nun gegen den Arm *E* und der Strom wird in den gegebenen Zwischenräumen hergestellt und unterbrochen. Das empfindliche Papier wird dadurch nach bestimmten Zwischenräumen um eine Entfernung vorwärts bewegt, die genügt, um einen frischen Theil desselben unter die kreisförmige Oeffnung (4 mm Durchmesser) zu bringen. Auf diese Weise wird während einer Umdrehung des Rades *D* das empfindliche Papier in fortschreitenden, bis zu 80 Secunden reichenden Zeitlängen exponirt. Die feste Nadel *h* des Minutenrades hat sich während dieser Zeit so weit vorwärts bewegt, dass sie nicht mehr gegen das gebogene und dicke Ende des Hebels *L* drückt und das Ende des elastischen Armes *E* wird durch die isolirte Spiralfeder *S* zurückgezogen. Der Arm bleibt nun in dieser Position, bis eine Stunde verflossen ist, worauf er wieder heruntergepresst und mit den Platinnadeln in Verbindung gebracht wird. Während dieser Stunde wird eine Papierscheibe exponirt und dadurch stark geschwärzt. Wird im Laufe des Tages eine dieser schwarzen Scheiben markirt, so kann man dadurch auf die Stunden schliessen, in welchen die verschiedenen Expositionen stattgefunden haben.



Ist der Apparat in Gebrauch, so wird er durch einen leichten metallischen, geschwärzten Deckel geschützt. Auf diesem Deckel befindet sich eine Metallplatte mit einer kreisförmigen Oeffnung (4 mm Durchmesser), deren Rand sorgfältig abgerundet ist. Eine Stahlfeder *AB* (Fig. 49 rechts), über welche der empfindliche Papierstreifen geführt wird, drückt denselben gegen die horizontale Metallplatte, so dass die exponirte Papierscheibe dicht unter der Oeffnung der Metallplatte liegt. Um das Papier und den Apparat während des Regens trocken zu halten, wird derselbe mit einer Glaskuppe bedeckt. Der Verlust an Licht, welcher durch das Glas bedingt wird, muss für jedes Instrument experimentell bestimmt werden. Wird der Apparat am Abend auseinander genommen, was in einem durch eine Natronflamme erleuchteten Zimmer geschehen muss, so sieht man die schwarzen Scheiben, die eine Stunde exponirt waren. Zwischen denselben befinden sich zehn Scheiben von verschiedenen Nuancen. Diejenige, welche 2 Sekunden exponirt war, ist vielleicht kaum sichtbar, während diejenige, welche 30 Sekunden exponirt war, vielleicht zu dunkel zur Bestimmung der Intensität ist. Eine der Scheiben wenigstens muss eine Nuance haben, deren Intensität an einem graduirten Streifen abgelesen werden kann.

Um die Beobachtungen geschwind ablesen zu können, wird vermittlest eines Drückers die Hälfte der schattirten Scheiben herausgedrückt. Das eine Ende des Papierstreifens wird sodann in die zum Ablesen bestimmte Trommel (Fig. 26) geklemmt und die übrig gebliebenen Hälften der gefärbten Scheiben dicht über die graduirten Streifen gepresst. Wird die Trommel um ihre horizontale Achse gedreht, so werden die verschiedenen Nuancen der graduirten Streifen an den halbkreisförmigen Oeffnungen der exponirten Scheiben vorbeigeführt und es kann somit der Punkt des graduirten Streifens, dessen Nuance identisch ist mit einer der schattirten Scheiben, leicht bestimmt werden. Eine jede Nuance wird zehnmal abgelesen und das Mittel genommen. Die Calibrirung der fixirten Streifen wurde von Roscoe, unabhängig vom Pendelapparat, auf folgende Weise vorgenommen.

Auf dem Boden von sechs hohlen, mit Blenden versehenen Cylindern von 60 cm Länge und 10 cm Durchmesser, welche gegen den Zenith gerichtet waren, wurden Stücke empfindlichen Papiers gleich lang belichtet.

Die Blenden, welche oben auf den Cylindern aufgesetzt wurden, waren von verschiedener Grösse und derart bestimmt, dass die relative Lichtintensität, welche auf die, auf den Cylinderböden befindlichen Papiere wirkte, die folgende war.

Cylinder 1:	relative Lichtintensität	1·00,
" 2:	" "	2·32,
" 3:	" "	4·00,
" 4:	" "	6·13,
" 5:	" "	8·72,
" 6:	" "	11·95.

Die so belichteten Papierstücke wurden nun in ein dunkles Zimmer gebracht und die Punkte des zu graduirenden Streifens bestimmt, deren



Nuance mit den verschiedenen Papierstücken übereinstimmte. So wurde eine Anzahl von Punkten gefunden, deren relative Intensität bekannt war. Die Normalschwärzung (die der Intensität 1 entspricht) ward nun auf dem Streifen abgelesen und wenn der betreffende Punkt mit einem der vorher fixirten übereinstimmte, so wurden die mit den gefundenen Punkten correspondirenden Intensitäten leicht gefunden. Mehrere Experimente mit den Cylindern wurden für jeden zu calibrierenden Streifen gemacht, und da im Allgemeinen die Intensität des Tageslichtes bei den verschiedenen Experimenten verschieden war, wurde eine grosse Anzahl von Punkten gefunden, unter denen einer ziemlich genau mit der Normalschwärze übereinstimmen musste.

Ed. Stelling<sup>1)</sup> (1874) in St. Petersburg ist, wie ich glaube, der Einzige, welcher nach Bunsen-Roscoe's Methode eine grössere Reihe photochemischer Messungen ausführte und deren Ergebnisse publicirte. Seine Beobachtungen reichten vom 1. November 1874 bis 31. Juli 1875 und wurden immer einmal des Tages um 1 Uhr Nachmittags mittlerer Ortszeit ausgeführt.

Das von Stelling angewendete Verfahren ist jenem, welches Roscoe 1874 publicirte, ziemlich analog, jedoch nicht ganz identisch, da ihm die Publication Roscoe's zu spät bekannt wurde.

Er benützte zu seinen Beobachtungen einen, im Pendelphotometer (siehe Fig. 19) insolirten und dann fixirten Streifen Normalpapier, nahm jedoch die Calibrirung nicht mittelst eines zweiten, ebenso belichteten, aber unfixirten Streifens vor, sondern verfuhr folgendermassen: Er setzte in einem Handinsolator nach Roscoe (siehe Fig. 24) Streifen des Normalpapiers durch verschiedene, aber genau bestimmte Zeiten dem Tageslichte aus und wählte dann jene Streifen, bei welchen für gleiche Insulationsdauer am Anfange und am Ende der Versuchsreihe die Schwärzungen gleich waren, oder mit anderen Worten, bei deren Belichtung sich die Intensität des Tageslichtes nicht geändert hatte. Die so erhaltenen Schwärzungen wurden dann mit dem fixirten Streifen, auf welchem vorerst die Stelle der Normalschwärze<sup>2)</sup> bestimmt worden war, verglichen und die entsprechenden Schwärzungen auf jenem bestimmt.

Um nun diese Schwärzungen in allgemein vergleichbarem Masse auszudrücken, musste die Intensität ( $J$ ) bestimmt werden, welche während der jeweiligen Versuchsdauer ( $t$ ) geherrscht hatte; sie ergab sich daraus, dass entweder irgend eine Schwärzung der Normalschwärze gleich war, oder die Normalschwärze zwischen zwei naheliegende Schwärzungen fiel, wo dann die Insulationsdauer zur Erreichung der Normalschwärze durch Interpolation erhalten wurde.

Den calibrierten Streifen befestigte Stelling auf Roscoe's Ablese-trommel (Fig. 26). Bei seinen Versuchen machte Stelling einige Erfahrungen, welche, als für derartige Arbeiten wichtig, hier Erwähnung finden sollen. Stelling fand:

<sup>1)</sup> Repertorium der Meteorologie, herausgegeben von der k. Akademie der Wissenschaften. Bd. VI, Nr. 6 und Zeitschrift der österr. Gesellschaft für Meteorologie. B. XIV, pag. 43.

<sup>2)</sup> Stelling erhielt von Roscoe selbst ein Blättchen mit Normalschwärze.



1. Dass auf die genaue Abschätzung gleicher Schwärzungen, sowohl die Helligkeit der Natronflamme als auch die Richtung der auffallenden Strahlen von Einfluss sind; dass dieser Einfluss sich jedoch bei Vergleich der Töne, welche der Normalschwärze nahe kommen, weniger geltend macht.

Es empfiehlt sich daher einerseits, immer gleiche Salzperlen in der gleichmässig erhaltenen Flamme des Bunsenbrenner zu verbrennen und die gegenseitige Lage der Flamme der Beleuchtungslinse und der Ablesetrommel immer unverändert beizubehalten, ferner anderseits jene Schwärzungen zu Intensitätsbestimmungen zu benützen, welche nahe der Normalschwärze sich befinden.

2. Dass geringere oder grössere Trockenheit und Alter des empfindlichen Papiere auf die Empfindlichkeit des letzteren keinen wesentlichen Einfluss ausüben.

3. Dass es nicht gleichgiltig sei, ob das Papier auf einer nicht filtrirten Lösung oder einer unmittelbar zuvor filtrirten Lösung sensibilisirt wurde.

Wie aus seinen Versuchen erhellt, sind die vor der Filtration gesilberten Papiere unempfindlicher als jene, welche nach der Filtration gesilbert wurden und kann der Unterschied bis zu 10 % betragen. Es empfiehlt sich daher, die Silberung unmittelbar nach der Filtration vorzunehmen.

Stelling versuchte es auch, den Einfluss, welchen die Bewölkung auf die Intensität des gesammten Tageslichtes ausübt, zu bestimmen, obwohl er sich nicht verhehlte, dass die Beantwortung dieser Frage nicht zufriedenstellend ausfallen könnte, da der gleiche Grad der Bewölkung einen sehr verschiedenartigen Einfluss ausüben kann, und zwar je nach der Dicke und Dichte der Wolkenschichten, der Färbung, Form und besonders der Lage derselben gegen die Sonne.

Stelling suchte den Gang der normalen Lichtintensität für St. Petesburg, für die Zeit seiner Beobachtungen, aus denjenigen dieser Beobachtungen zu ermitteln, welche an ganz klaren Tagen gemacht worden waren; als solche konnten, wie er fand, auch jene angesehen werden, an welchen sich die Wolken nicht über 5° über den Horizont erhoben. Der Unterschied zwischen diesen Messungsergebnissen und jenen, welche bei bewölktem Himmel an naheliegenden Tagen erhalten wurden, gaben das Mass für den Einfluss der Bewölkung<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Stelling führte seine täglichen Beobachtungen um 1 Uhr Nachmittags aus; nach Pernter (Zeitschrift der österr. Gesellschaft für Meteorologie Bd. IV, pag. 45) scheint es denn doch zu gewagt, die Normal-Intensität für eine bestimmte Tagesstunde aus der einzigen Beobachtung zu dieser Stunde bestimmen zu wollen, da ja zufälligerweise im Augenblicke der Beobachtung der atmosphärische Zustand sehr anormal sein könnte. Stelling hätte doch wohl wenigstens noch je eine Beobachtung um so viele Stunden vor 1 Uhr, als nach dieser Stunde machen müssen und eine um Mittag selbst hinzufügen sollen, da Bunsen und Roscoe (siehe diese) das Gesetz nachgewiesen, dass in gleichen Zeitabständen vom Mittag die normale Intensität gleich ist und diese überdies am Mittag selbst ihr Maximum erreicht. Stelling hätte daher wohl Messungen um 11 und 12 Uhr an diesen heiteren Tagen hinzufügen müssen, um irgend welche Sicherheit betreffs der normalen Intensität um 1 Uhr Nachmittags zu



Zur Erledigung der gestellten Aufgabe untersuchte Stelling:

1. Den Einfluss der theilweisen Bewölkung bei hellem Sonnenschein;
2. den Einfluss der theilweisen Bewölkung, wenn die Sonne hinter Wolken verborgen war, und
3. den Einfluss des völlig bedeckten, eintönig grauen Himmels.

Aus den aus seinen Beobachtungen gewonnenen Resultaten lässt sich entnehmen:

Ad 1. Dass der Einfluss der theilweisen Bewölkung je nach der Stellung der Wolken gegen die Sonne sich ändert; es kann sogar vorkommen, dass bei stärkerer Bewölkung die chemische Lichtintensität grösser ist als bei schwächerer Bewölkung.

Ad 2. Dass eine Bedeckung der Sonne immer eine Erniedrigung der Intensität, und zwar im Mittel circa 30% zur Folge hat und dass je höher die Sonne, desto bedeutender diese Erniedrigung der Intensität ist.

Ad 3. Dass bei völlig bedecktem Himmel sich die Intensität im Mittel um mehr als die Hälfte erniedrigt, dass aber Fälle eintreten können, wo die Differenz zwischen der normalen Lichtintensität und jener bei völlig bedecktem Himmel innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt; dass aber im Allgemeinen die Lichtintensität ein Minimum wird, wenn sich zu dieser Art Bewölkung noch Nebel oder Niederschläge gesellen.

Während die Minima der chemischen Lichtintensität immer an den trübsten Tagen beobachtet wurden, fallen die Maxima nicht, wie man vermuthen sollte, mit den klarsten zusammen. Aus Stelling's Beobachtungen ersieht man, dass das Maximum nur in zwei Monaten an Tagen mit vollkommen freiem Himmel eintrat, an allen übrigen jedoch unter dem Einflusse von Wolken, ja im December sogar bei völlig bewölktem Himmel. Diese Erscheinung, welche Stelling öfters im Winter beobachtete, fand bisher keine Erklärung.

erhalten. Ob es nicht mehr den Zufälligkeiten des atmosphärischen Zustandes zuzuschreiben ist, dass Stelling das Maximum der normalen Intensität, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, Anfangs Juni, statt zu einer Zeit der grössten Sonnenhöhe fand?

Tabelle XXV.

D a t u m	Beobachtete Normal- Intensität	D a t u m	Beobachtete Normal- Intensität
1875		1875	
24. Jänner	0·038	21. Juni	0·352
13. Februar	0·082	16. Juli	0·306
5. März	0·113	29. Juli	0·257
16. März	0·160		
4. April	0·201	1874	
2. Mai	0·264	3. November	0·041
19. Mai	0·359	18. November	0·038
1. Juni	0·446	31. December	0·027



Winstanley<sup>1)</sup> gab 1871 eine Methode zur Erzeugung abgetönter Streifen an, welche bei photometrischen Untersuchungen, ähnlich wie bei Bunsen's und Roscoe's Methoden (siehe diese) zur Beurtheilung der Schwärzungen, welche empfindliches Papier im Lichte annimmt, dienen sollten.

Die hiezu bestimmte einfache Vorrichtung bestand aus einem Holzkästchen (Fig. 50), in dessen Deckel ein Schlitz *A* eingeschnitten war; auf dem Boden *BC* des Kästchens kam das empfindliche Papier zu liegen.

Das durch den Schlitz *A* eindringende Licht verursacht eine Schwärzung des empfindlichen Papiers, welche in dem der Oeffnung *A* am nächsten liegenden Punkt *C* am intensivsten, von da gegen *B* hin allmählig abnehmen und in *B*, welches von *A* am entferntesten ist, am schwächsten sein wird<sup>2)</sup>.

Fig. 50.

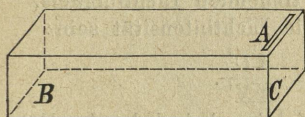
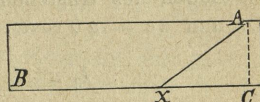


Fig. 51.



Die Abnahme der Lichtintensität von *C* gegen *B* ist abhängig:

1. Von der zunehmenden Entfernung des beleuchteten Punktes (*X*) von *A* (Fig. 51) also von der Grösse  $\overline{AX}$ .
2. Von der zunehmenden Neigung des den Punkt *X* treffenden Lichtstrahles gegen *BC*.
3. Von dem von der Neigung der Lichtstrahlen abhängigen Durchmesser des durch *A* dringenden Strahlenbündels.

Ad 1. Die Lichtintensitäten an zwei beleuchteten Punkten, nur mit Rücksicht auf deren Entfernungen von der Lichtquelle, verhalten sich, wie bekannt, wie umgekehrt die Quadrate dieser Entfernungen. Es wird daher, wenn die Lichtintensität in *C* gleich der Einheit angenommen wird und  $I_1$  die Lichtintensität in *X* (Fig. 51) bedeutet:

$$1 : I_1 = \overline{AX}^2 : \overline{AC}^2 \text{ oder}$$

$$I_1 = \frac{\overline{AC}^2}{\overline{AX}^2} \text{ sein.}$$

Ad 2. Da die Lichtstrahlen das Flächenelement in *X* (Fig. 52) nicht senkrecht, sondern schief treffen, wird die Lichtintensität in *X* gleich jener des auf die Lichtstrahlen senkrechten Flächenelementes *y* sein, oder mit anderen Worten, die Lichtintensität, welche oben bestimmt wurde, muss noch mit  $\cos \alpha$  multiplicirt werden. Es wird daher sein:

<sup>1)</sup> British Journ. of Phot. 1871, pag. 222 u. s.

<sup>2)</sup> Selbstverständlich unter der Voraussetzung, dass im Innern des Kästchens störende Reflexe vermieden sind, etwa durch Ueberziehen der Wände desselben mit schwarzem Sammt.



$I_2 = I_1 \cos \alpha$  und da auch  $\cos \alpha = \frac{AC}{AX}$  ist,

$$I_2 = \frac{AC^3}{AX^3}.$$

Ad 3. Der Durchmesser  $ac$  des nach  $X$  gerichteten, durch  $A$  dringenden Strahlenbündels (Fig. 53) ist offenbar kleiner als jener  $ab$

Fig. 52.

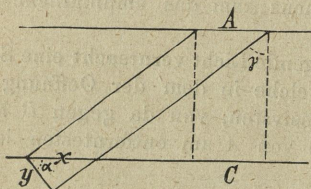
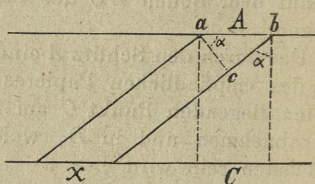


Fig. 53.



des den Boden des Kästchens in  $C$  treffenden Lichtbündels.

Da nun  $ac = ab \cos \alpha$ , wird die Lichtintensität sein:

$$I_3 = I_2 \cos \alpha = \frac{AC^4}{AX^4}.$$

Diese Formel ist nicht strenge richtig, jedoch ist der Fehler, wenn die Oeffnung  $A^1$  im Vergleiche zur Entfernung  $AC$  sehr klein ist (etwa wie 1 : 24 oder 30), für die Praxis kaum wahrnehmbar.

Mit Hilfe dieser Formel hat Winstanley<sup>2)</sup> für eine senkrechte Entfernung der Oeffnung  $A$  vom Boden des Kästchens gleich 3 die in der Tabelle erhaltenen Werthe berechnet.

Tabelle XXVI.

Entfernung $XC$	Entfernung (Hypotenuse) $XA$	Lichtintensität	Abnahme der Lichtintensität
0.0	$= AC = 3$	1000	—
0.5	3.04	948	52
1.0	3.16	811	137
1.5	3.32	666	145
2.0	3.60	482	184
2.5	3.92	343	139
3.0	4.24	250	93
3.5	4.60	180	70
4.0	5.00	129	51
4.5	5.40	95	34
5.0	5.84	71	24
5.5	6.24	53	18
6.0	6.72	39	14

Wie aus den Columnen III und IV zu ersehen, ist die Abnahme der Lichtintensität für die verschiedenen, von einander gleich weit ent-

<sup>1)</sup> British Journ. of Phot. 1874, pag. 50.

<sup>2)</sup> Die Oeffnung  $A$  müsste sehr scharfe Ränder haben; vielleicht wäre es zweckmässig, sie, wie den Spalt beim Spectroskop, enger und breiter stellen zu können. Winstanley hält übrigens eine kleine kreisförmige Oeffnung für zweckmässiger als eine schlitzförmige.



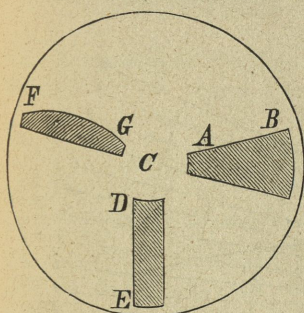
fernten Punkte der Columnne I keine constante, indem das Maximum 184, das Minimum 14 beträgt.

Winstanley hielt diese unregelmässige Abnahme der Lichtintensität für die verschiedenen, in regelmässig zunehmender Entfernung vom Ende aufeinanderfolgenden Punkte des Streifens nicht für zweckmässig; er wählte daher zur Erzeugung der abgetönten Streifen eine andere Methode, durch welche es ihm möglich wurde, für die verschiedenen gleich weit voneinander entfernten Punkte eine constante Abnahme der Lichtintensität zu erhalten.

Bei dieser Methode wurde das empfindliche Papier unter einer kreisförmigen, mit einem Ausschnitte versehenen Scheibe, welche in Rotation versetzt wurde, insolirt.

Der Ausschnitt war derart beschaffen, dass die Exposition mit gleichförmig zunehmender Entfernung vom Mittelpunkte auch gleichförmig abnahm.

Fig. 54.



Ein Ausschnitt  $BA$ , wie es die Fig. 54 zeigt, würde beim Rotiren der Scheibe bekanntermassen eine ganz gleichförmige Belichtung des unter der Scheibe befindlichen Papiers hervorbringen; sobald aber der Ausschnitt etwa die Form  $DE$  oder  $FG$  erhält, wird die Belichtung vom Mittelpunkte gegen den Umfang der Scheibe hin mehr oder weniger rasch abnehmen.

Die Fig. 55, 56, 57 zeigen die Construction eines Ausschnittes, bei welchem die Insolationszeiten in den Theilungspunkten 1—9 des Halbmessers  $CU$  regel-

mässig abnehmen; die folgende Tabelle enthält die hierauf bezüglichen numerischen Daten.

Tabelle XXVII.

Fig. 55. Das Ende des Ausschnittes ist 1 Theilstrich vom Mittelpunkt entfernt

Beginn der Abtonung bei Theilstrich....	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Belichtungszeit .....	1000	900	800	700	600	500	400	300	200
Länge des Bogens ..	1·0	1·8	2·4	2·8	3	3	2·8	2·4	1·8

Fig. 56. Das Ende des Ausschnittes ist 2 Theilstriche vom Mittelpunkt entfernt

Beginn der Abtonung bei Theilstrich....	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Belichtungszeit .....	1000	900	800	700	600	500	400	300	200
Länge des Bogens...	1·0	1·35	1·0	1·75	1·8	1·75	1·6	1·35	1

Fig. 57. Das Ende des Theilstriches ist 3 Theilstriche vom Mittelpunkt entfernt

Beginn der Abtonung bei Theilstrich....	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Belichtungszeit .....	1000	900	800	700	600	500	400	300	200
Länge des Bogens ..	1·0	1·2	1·33	1·4	1·4	1·33	1·2	1·0	0·73



Abney<sup>1)</sup> construirte 1876 ein selbstregistrirendes Photometer, ähnlich demjenigen Roscoe's, welches aber, wie Abney selbst erklärte, Roscoe's Instrument nicht verdrängen, sondern seiner leichteren Herstellungsweise und grösseren Billigkeit halber für Jedermann

Fig. 55.

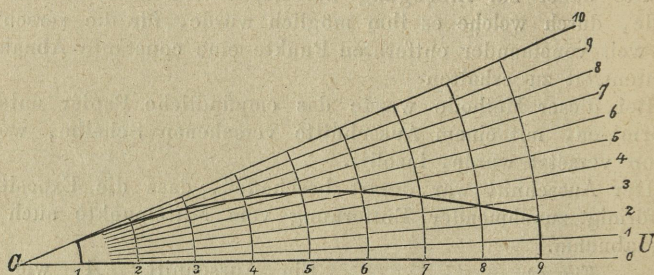


Fig. 56.

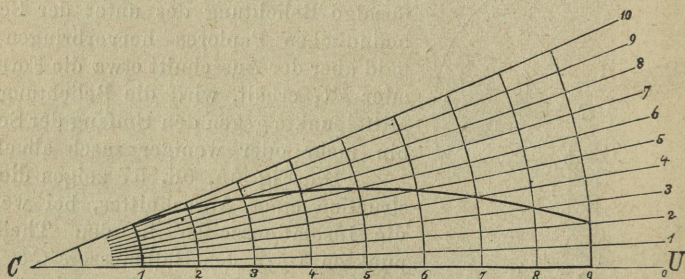
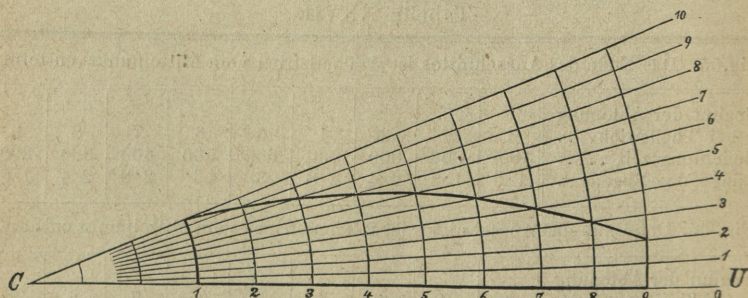


Fig. 57.



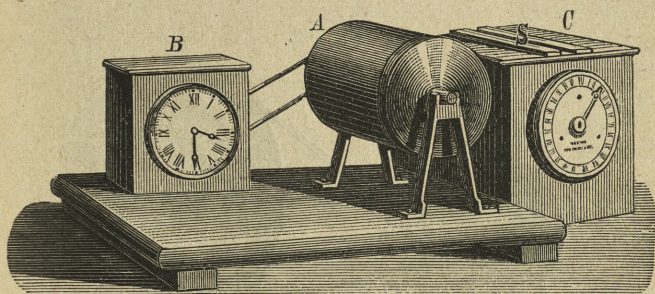
zugänglich sein sollte. Das kleine Instrument hatte die in der Fig. 58 skizzierte Form und bestand aus einem, um eine Axe drehbaren und mit dem empfindlichen Papiere überzogenen Cylinder A, welcher durch ein einfaches Uhrwerk B in 24 Stunden einmal um seine Axe gedreht wurde. Zu diesem Behufe war auf die Axe des Cylinders eine Rolle

<sup>1)</sup> Phot. News. 1876, pag. 242 u. f.



gesteckt, welche mittelst eines Bandes mit der Trommel der Uhr verbunden war. Die Belichtung des Papierses fand durch einen, im Deckel des Ueberkastens *C* angebrachten engen Schlitz *S* statt, welcher mittelst einer, auf photographischem Wege erhaltenen abgetönten, Scala<sup>1)</sup> bedeckt

Fig. 58.



war. Entsprechend der Intensität des Lichtes fand auch die Schwärzung des Papierses in seiner Längenrichtung statt.

Zur Ablesung der erhaltenen Resultate wurde beim Lichte einer Natronflamme<sup>2)</sup> der Cylinder *A* aus seinen Lagern gehoben und in den

<sup>1)</sup> Ueber die Erzeugung dieser Scala siehe unter „Scalenphotometer“.

<sup>2)</sup> Das einfachste monochromatische Licht wird durch Verbrennung eines Natronsalzes in eine farblose Flamme erhalten. Hiezu wird ein Stück Platindraht an diesem Ende zu einer kleinen Schlinge gebogen und schwach befeuchtet, in gewöhnliches Kochsalz getaucht, wobei ein oder mehrere kleine Krystalle des Salzes adhären werden. Das geschlungene Ende mit den adhären Krystallen wird nun in die Flamme eines Bunsenbrenners oder in eine Weingeistflamme gebracht, in welcher das Salz zu einer kleinen durchsichtigen Perle zusammenschmilzt; noch warm wird nun das Ende des Drahtes nochmals in Kochsalz getaucht, wieder in die Flamme gebracht und so lange fortgefahren, bis die Drahtschlinge vollkommen gefüllt ist. Statt des Chlornatriums kann auch kohlen-saures Natron genommen werden, nur muss letzteres vollkommen trocken sein, da sonst die Feuchtigkeit ein Abspringen der Krystalle beim Einbringen in die Flamme verursachen würde.

Zum Gebrauche müssen, um Unterbrechungen zu vermeiden, mehrere derlei an Platindrähte angeschmolzene Perlen vorbereitet werden. Die Platindrähte werden an eigene Ständer befestigt (siehe Fig. 26) und deren geschlungenes Ende in den äusseren Theil der Flamme eines Bunsenbrenners oder einer Weingeistflamme gebracht, jedoch so, dass sie nicht zwischen der Flamme und dem zu betrachtenden Objecte zu liegen kommen.

Zur Erzielung grösserer Flammen kann an Stelle der Natronperlen auch ein Stück Asbest, welcher mit einer gesättigten Lösung von Kochsalz getränkt ist, genommen werden; die so erzielte Flamme hat aber den Nachtheil zu flackern. Es wurde daher vorgeschlagen, den Weingeist einer Weingeistlampe mit Kochsalz zu sättigen, um eine monochromatische Flamme zu erhalten; das damit erzielte Licht ist jedoch zu schwach.

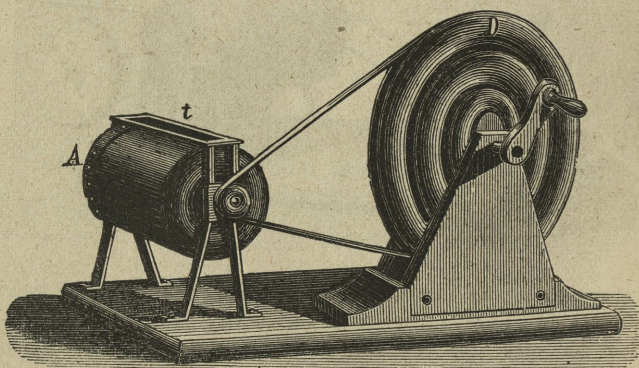
Eine andere Methode zur Erlangung sowohl des Natriumlichtes als auch des Lichtes eines jeden anderen, leicht sich verflüchtigenden Mittels besteht darin, eine Salzlösung desselben mittelst eines Zerstäubers in die Bunsen- oder Weingeistflamme zu leiten.

Um den hiezu nöthigen Luftstrom für längere Zeit dauernd zu erhalten kann man sich der folgenden, leicht zu beschaffenden Vorrichtung bedienen.



Rotationsapparat (Fig. 60) eingeschaltet. Vermittelt der Scheibe *D* wurde nun der Cylinder *A* in so rasche Rotation versetzt (über 30 Umdrehungen in der Secunde), dass die verschiedenen Töne, welche sich auf einer Leitlinie der Cylinderoberfläche befanden, je zu einem einzigen Mittelton integrirt wurden. Durch den Spalt *t* des ober dem rotirenden Cylinder befindlichen Aufsatzes wurden nun die entstandenen

Fig. 60.



Töne beobachtet und mit der Normalfarbe verglichen. Abney benützte, um eventuelle Ablesungsfehler möglichst zu corrigiren, vier Normaltöne von bestimmtem Werthe und nahm dann das Mittel aus den vier Ablesungen.

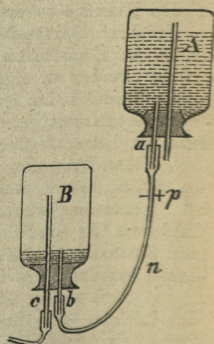
Später (1877) benützte Abney <sup>1)</sup> zum Vergleiche der durch Licht- einwirkung auf photographischem Papiere erhaltenen Schwärzungen eine im oben beschriebenen Apparate (Fig. 60) einzusetzende Trommel *T*

Zwei weithalsige Flaschen *A* und *B* (Fig. 59) erhalten doppelt durchbohrte, gut schliessende Stoppeln, in welchen, ähnlich wie bei einer Spritzflasche, zwei dicht passende Glasröhren gesteckt werden; eine derselben reicht bis nahe zum Boden der Flasche, die andere hört kurz über dem Stoppel auf. Das kurze Rohr *a* der mit Wasser zu füllenden Flasche *A* wird mittelst eines Kautschuk- schlauches *n* mit dem kurzen Rohr *b* der leeren Flasche *B*, das lange Rohr *c* der letzteren mit einem eben solchen Schlauche mit dem Zerstäuber verbunden. Nachdem mittelst eines Quetschhahnes *p* (oder einer sogenannten amerikanischen Holzklammer) die Verbindung zwischen *A* und *B* unterbrochen wurde, werden die Flaschen gestürzt und in die aus der Fig. 52 ersichtliche Stellung gebracht. Beim Oeffnen des Hahnes *p* strömt das Wasser aus *A* nach *B* und umdrängt die in *B* befindliche Luft durch den Schlauch *c* in den Zerstäuber, welcher hie- durch in Thätigkeit versetzt wird. Durch Höher- oder Niedrigerstellen der Flasche *A* oder mittelst des Quetsch- hahnes *p* kann der Wasserzufluss von *A* nach *B* und mithin auch die Wirkung des Zerstäubers regulirt werden.

Ist das ganze Wasser von *A* nach *B* übergeflossen, so werden die Flaschen einfach umgewechselt und das Spiel beginnt von Neuem.

<sup>1)</sup> Phot. News 1877, pag. 344 u. f.

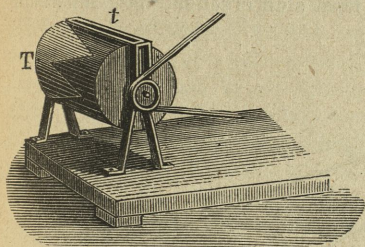
Fig. 59.





(Fig. 61), deren Mantelfläche mit abwechselnden Lagen von einander vollkommen gleichen weissen und schwarzen Papiersectoren überzogen war. Beim raschen Rotiren des Cylinders entstand durch Integration der zwei Farbentöne der Sektoren, zwischen dem Schwarz auf dem

Fig. 61.



einen Ende und dem Weiss auf dem anderen, eine Reihe von allmähig verlaufenden grauen Tönen, deren Tiefe durch das Verhältniss der auf jeder Leitlinie befindlichen Menge von Weiss und Schwarz ausgedrückt werden konnte. So z. B. entsprach der graue Ton auf der mittleren Leitlinie des Cylinders einem Verhältniss von Weiss zu Schwarz wie 1 : 1, jener auf  $\frac{1}{4}$  vom schwarzen

Ende einem Verhältniss von Weiss zu Schwarz wie 1 : 3.

Der Vergleich von photographischem, im Lichte geschwärztem Papier mit der auf dem Cylinder erhaltenen Tonabstufung geschah durch den Schlitz *t* des Reiters und es liess sich somit jede photographische Schwärzung durch das Verhältniss von Weiss und Schwarz, welches in dem ihr entsprechenden grauen Farbenton enthalten war, numerisch oder graphisch ausdrücken.

Abney benützte die durch den rotirenden Cylinder entstehende Scala als Normalscala und bezog die weisse und schwarze Farbe der Sektoren auf zwei Normalfarben, nämlich Zinkweiss und Lampenschwarz, welche nach der von Bunsen und Roscoe angegebenen Methode bereitet waren.

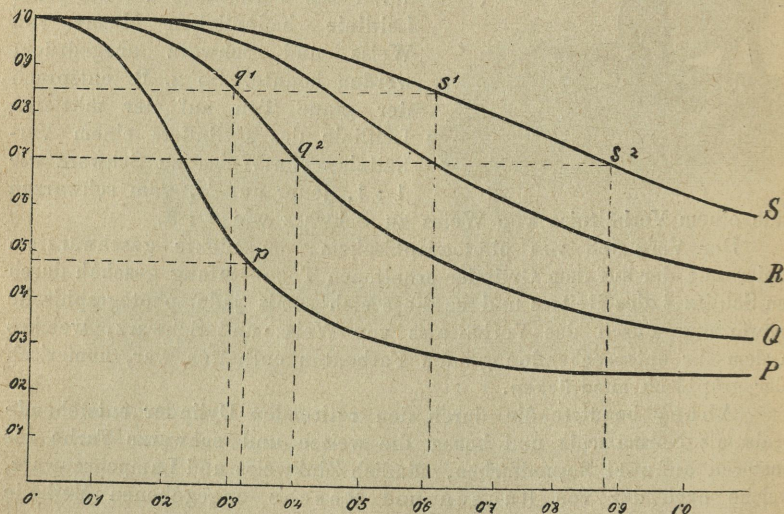
Mittelst des vorbeschriebenen Apparates untersuchte Abney beispielsweise die verschiedenen Grade von Schwärzungen, welche durch verschieden lang andauernde Belichtungen und verschiedene Lichtintensitäten auf Chlorsilberpapier hervorgebracht werden. Das gleichförmig präparirte Papier wurde unter einer rotirenden Scheibe belichtet, in welcher ein Sector derart ausgeschnitten war, dass die Belichtungszeit des empfindlichen Papiere, vom Mittelpunkt der Scheibe an gerechnet, gegen den Umfang zu, in arithmetischer Progression zunahm. Es ist klar, dass die resultirenden Schwärzen durch die mittlere Lichtintensität, welche während der verschiedenen Belichtungszeiten herrschte, hervorgebracht wurden. Aus dem Vergleich der auf den verschiedenen belichteten Streifen erhaltenen Schwärzungen mit den Farbönen auf dem rotirenden Cylinder (Fig. 61) construirte Abney die Curven der Figur 62, in welcher die Schwärzungen von vier belichteten Streifen durch deren Verhältniss von Weiss zu Schwarz graphisch dargestellt erscheinen.

Die Ordinaten bedeuten die Menge von Weiss, welche die Schwärzung an der betreffenden Stelle des Streifens enthält; die Abscissen die Entfernung der verschiedenen untersuchten Stellen von weissem Ende des Streifens. [So z. B. liegt der Punkt *p* auf der Curve *P*, auf 0·32 der ganzen Länge des Streifens von weissem Ende, und dessen Schwärzung besteht aus 0·48 Weiss und 0·52 Schwarz.



Der Streifen *P* wurde so lange belichtet, bis dessen dunkles Ende nahezu bronzefarbig war; ein Blick auf die Curve *P* zeigt, dass das Licht das Papier nicht bis zu einer, dem vollständigsten Schwarz entsprechenden Tiefe schwärzen kann. Die Streifen *Q*, *R* und *S* wurden kürzer belichtet, um zu untersuchen, wie weit nun die entsprechenden Curven in ihrer Krümmung variiren. Aus der Figur 62 lässt sich ersehen, dass innerhalb

Fig. 62.



der Fehlergrenzen der Beobachtung und der Gleichmässigkeit des empfindlichen Papiers die Curven ziemlich genau übereinstimmen. Ein Beweis für diese Uebereinstimmung lässt sich erbringen, wenn man beispielsweise aus den Theilstrichen 0.4, 0.7 und 0.85 der ordinaten Axe horizontale Linien zieht, welche z. B. die Curven *Q* und *S* in den mit *q* und *s* bezeichneten Punkten schneiden. Sind die Curven untereinander vergleichbar, so muss die Abscisse der Punkte, in welche die Curven getroffen werden, einander proportional sein. Vergleicht man *Q* und *S*, so ist für die Curve *Q* die der Ordinate 0.85 entsprechende Abscisse nahezu 0.30 und die der Ordinate 0.7 entsprechende Abscisse 0.40; für die Curve *S* sind die correspondirenden Abscissen 0.61 und 0.78; letztere stehen daher zu einander nahezu in gleichem Verhältniss wie erstere. Aehnliches liesse sich für andere Ordinaten nachweisen, woraus sich ergibt, dass die durch in arithmetischer Progression fortschreitenden Belichtungszeiten sich ergebenden Curven ähnlich und von bestimmter Krümmung sind. Ein Studium dieser Curven zeigt ferner, dass, wie es schon Bunsen und Roscoe nachgewiesen, die Schwärzungen durchaus nicht im Verhältniss zur Dauer der Belichtung zunehmen, sondern dass bei langen und kurzen Expositionen das Dunkelwerden des Papiers langsamer erfolgt als bei mittleren Expositionen, indem im ersten Falle die Curven flacher, im zweiten Falle steiler sind.



In die Kategorie der Normalfarben-Photometer kann man auch eine ganze Reihe verschiedener Constructionen rechnen, welche hauptsächlich zur Beurtheilung der chemischen Wirkungen des Lichtes während längerer Zeitperioden bei manchen photographischen Copirprocessen erdacht wurden. Die meisten derselben sind entgegengesetzt den Erfahrungen Bunsen's und Roscoe's, nicht auf Beurtheilungen von schwachen Färbungen, welche empfindliches Papier im Lichte annimmt, sondern meistens von sehr kräftigen Färbungen basirt, daher im Principe nicht richtig. Dass viele derselben Eingang in die Praxis fanden und noch heutzutage angewendet werden, mag wohl in der relativen Unempfindlichkeit der photographischen Copirprocesse ihren Grund haben, welche Fehler in den Photometer-Ablesungen, im Falle sie nicht sehr bedeutend sind, einerseits nicht schädlich wirken, anderseits durch Modificationen des Entwicklungsmodus leicht paralysirt werden können.

Die ersten, speciell für photographische Zwecke construirten Photometer dieser Art dürften die in ihrer Einrichtung ähnlichen Photometer von Vidal<sup>1)</sup> (1863), Malval<sup>2)</sup> (1863), und Garneri's<sup>3)</sup> „Photergimeter“ (1863) sein. Sie waren hauptsächlich zur Bestimmung der Expositions- und Copirzeit bestimmt und gründeten sich auf den Vergleich der Färbungen, welche photographisches Papier im Lichte annimmt, mit einem graduirten Massstab von mehreren Farbtönen.

Der graduirte Massstab war neben der Oeffnung, hinter welcher das empfindliche Papier belichtet wurde, angebracht und hatte bei Vidal 10 Farbtöne, welche jenen entsprachen, welche Albuminpapier bei Belichtungen von 6—60 Secunden annimmt. Garneri erzeugte sich Normalstreifen, indem er Streifen empfindlichen Papiers mit einem Carton bedeckte und durch parallele Verschiebung desselben um gleiche Intervalle und in gleichen Zeiten, und zwar nach und nach zur Insolation brachte. Die abgetonten Streifen wurden fixirt und gewaschen. Zur Bestimmung der Lichtintensität wurde das empfindliche Papier immer durch eine und dieselbe bestimmte Zeit (bei Vidal 1 Min., bei Garneri 5 Min.) belichtet und der erhaltene Ton mit den Tönen des Massstabes verglichen; mit Hilfe des erreichten Grades gleicher Färbung und einer im Voraus berechneten Tabelle wurde die Belichtungszeit für photographische Aufnahmen bestimmt.

Swan's<sup>4)</sup> (1866) Photometer war speciell für den photographischen Copirprocess bestimmt und bestand aus einem Streifen Chlorsilberpapier, das nach der Methode von Bunsen und Roscoe bereitet war, aus einer halbdurchsichtigen Glasplatte, welche dasselbe bedeckte und aus einer einfachen Vorrichtung, um die Lichtwirkung rasch revidiren und das Papier wechseln zu können. Die halbdurchsichtige Platte erzeugte Swan durch Belichtung und Entwicklung einer Collodionplatte, welche er so lange verstärkte, bis sie so dicht wurde, wie die dichtesten Theile der

<sup>1)</sup> Phot. Archiv. 1864, pag. 15.

<sup>2)</sup> Phot. News. 1863, pag. 389.

<sup>3)</sup> Bull. de la soc. franç. de Phot. 1863.

<sup>4)</sup> Phot. News 1866, pag. 124. — Phot. Archiv 1866, pag. 124; British Journal, pag. 125.



zu copirenden Negative. Für Negative verschiedener Dichte waren daher auch verschiedene Photometer-Platten nothwendig. Massgebend für diese Construction war der Umstand, dass bei schwachem Lichte die dichten Theile eines Negatives im Verhältniss zu den dünnen viel länger zum Copiren brauchen als bei starkem Lichte; da erstere beim Copiren die massgebenden sind, so werden nach Swan's Ansicht die Photometer-Platten, welche den dichteren Theilen des Negativs entsprechen, den Copirwerth des Lichtes richtiger angeben, als die nach irgend einer Methode bestimmte chemische Lichtintensität.

Bing<sup>1)</sup> (1868) construirte ein sogenanntes Röhrenphotometer, bestehend aus einer länglichen prismatischen Holzbüchse, in welcher das auf einem Holzcyylinder aufgerollte empfindliche Papier sich befand, und aus einer Röhre von quadratischem Querschnitt, welche an einer der langen Seitenflächen der Büchse befestigt war. Die Zwischenwand zwischen Röhre und Büchse war aus weissem Glase und an dieses wurde das in der Büchse befindliche, empfindliche Papier angedrückt; die gegenüberliegende Wand der Röhre war aus gelbem Glase, durch welches man die stattgehabte Lichtwirkung auf das empfindliche Papier beobachten konnte. Ein Ende der Röhre war geschlossen, das andere diente zum Einlass der Lichtstrahlen und war mit einer Scheibe von quadratischer Oeffnung versehen. Zur Beurtheilung der Lichtintensität diente eine Scala auf dem weissen Glase, welche durch eine Reihe von zehn kleinen Flecken einer angenommenen Normalfarbe gebildet wurde. Diese waren so angeordnet, dass ihre Entfernungen von der Lichteinlassöffnung eine harmonische Progression bildeten; der Ton der Normalfarbe war ein solcher, dass jeder Fleck auf dem ihn umgebenden, noch nicht afficirten weissen Papier dunkel, während der vorhergehende im Vergleiche mit dem ihn umgebenden, schon geschwärzten Papier weiss erschien.

Durch Drehung des Cylinders mittelst eines Knopfes auf der Aussenseite der Büchse konnte ein neues Stück Papier zur Belichtung gebracht werden, ebenso auch zwei aufeinanderfolgende Belichtungen miteinander verglichen werden.

Bei Verwendung des Photometers im directen Sonnenlichte wurden die Strahlen mittelst eines Convexspiegels in die auf ihre Richtung senkrecht gestellte Röhre reflectirt.

Johnson<sup>2)</sup> (1869) construirte das von der Autotype Company eingeführte „Büchsenphotometer“<sup>3)</sup>, bei welchem das empfindliche

<sup>1)</sup> Phot. News 1868, pag. 416 und 1869, pag. 89. British Journal of Phot. 1869, pag. 84.

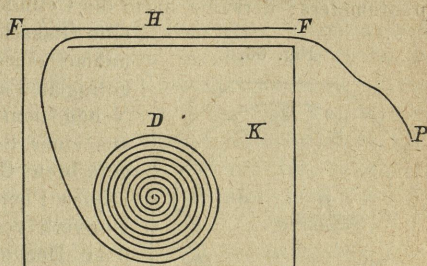
<sup>2)</sup> Phot. Archiv 1869, pag. 189. — British Journ. of Phot. 1870, pag. 509.

<sup>3)</sup> Die Idee zur Construction des Büchsenphotometers scheint von Poey herzustammen. Er verwendete Chlorsilberpapier, welches in einer lichtdichten Büchse aufgerollt war und nur durch einige Oeffnungen am Deckel der Lichtwirkung ausgesetzt war und allmähig bei derselben vorbeigezogen wurde. Poey's Zweck war, hiebei die Schwankungen des chemisch-wirksamen Lichtes während des Tages von  $\frac{1}{4}$  zu  $\frac{1}{4}$  Stunde zu messen. Verschiedene Färbungsgrade des Papiers bilden die Normaltöne. (Eder's Handb. der Phot. pag. 178 aus „La lumière“ 1863, pag. 42.)



Chlorsilberpapier in einem runden oder rechteckigen Kästchen *K* (Fig. 63 u. 64) auf einen Cylinder *D* gerollt, verwahrt wird. Im Deckel *FF* des Kästchens befindet sich ein kleiner, durch eine Glasplatte geschlossener Spalt *H*, welcher die Insolation des an demselben angepressten Theiles des empfindlichen Papiers ermöglicht. Neben dem Spalt ist das Glas mit einem Farbenton bemalt; das Papier wird nun so lange belichtet, bis es diesen Ton erlangt hat, und hierauf durch Ziehen an dem vorstehenden Ende *P* des

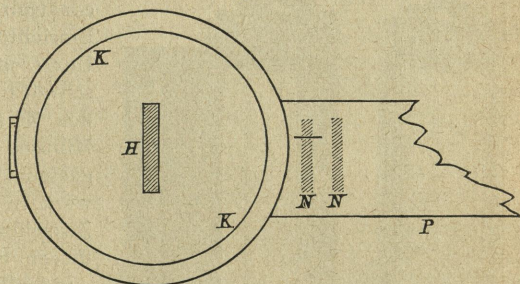
Fig. 63.



Streifens ein neuer Theil zur Insolation gebracht. Bei diesem Photometer werden also die Copirgrade durch die Anzahl der copirten Theile *NN* des empfindlichen Streifens bestimmt.

Marquard<sup>1)</sup> (1871) construirte ein Photometer, welches ähnlich wie jenes Vidal's und andere auf den Vergleich des im Lichte ge-

Fig. 64.



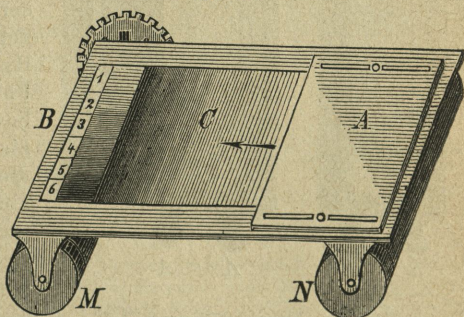
schwärzten Chlorsilberpapiers mit einer Scala von sechs Farbentönen basirte. Ein Streifen sensibilisirten Papiers, welches auf den Rollen *MN* (Fig. 65) aufgewickelt war, wurde durch ein Uhrwerk in der Richtung des Pfeiles derart bewegt,

dass jeder Theil eine gewisse, im Voraus bestimmte Zeit der Lichtwirkung ausgesetzt blieb. Die Tonscala bei *B* diente zum Vergleiche

Fig. 65.

der erlangten Schwärzung mit den sechs Tonabstufungen. War die Lichtintensität so gross, dass das Papier dunkler wurde als die tiefste Gradation 6, so konnte durch Verschieben des Schildes *A*, die Oeffnung *C* und mithin auch die Dauer der Insolation verkleinert werden.

J. Huggins<sup>2)</sup> (1873) verbesserte das Büchsenphotometer, indem er die



<sup>1)</sup> Phot. News 1871, pag. 112.

<sup>2)</sup> Phot. News 1873, pag. 306.



Axe des Cylinders, welcher das sensibilisirte Papier trug, nach aussen verlängerte und mit einem Zeiger versah, welcher auf ein Zifferblatt die Anzahl der Umdrehungen, also auch der copirten Flecke ergab.

Montagna<sup>1)</sup> (1873) erdachte auch eine Modification des Büchsen-photometers; derselbe hatte die Cylinderform und war in dessen Deckel

Fig. 66.

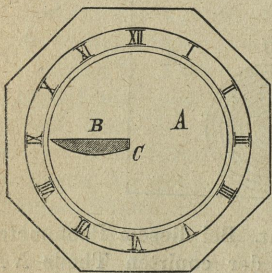


Fig. 67.

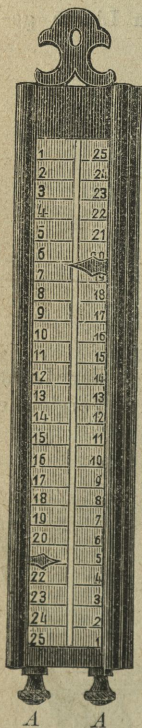
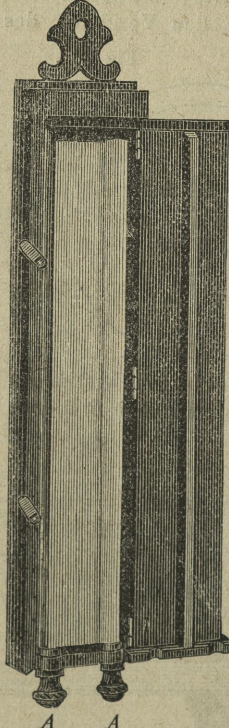


Fig. 68.



eine Glasscheibe eingesetzt, welche mit Ausnahme eines Segmentes von 5° durch aufgetragene Farbe undurchsichtig gemacht wurde. Neben dem Segmente war die Normalfarbe, aus einer Schicht, auf Papier aufgetragenem, gefärbten Collodion bestehend, angebracht. Dieses Photometer konnte auch mit einem Uhrwerk versehen werden, welches das unter dem Deckel befindliche, in Scheiben geschnittene, empfindliche Papier während zwölf Stunden eine ganze Umdrehung machen liess, wodurch jeder Punkt eine Belichtung von zehn Minuten erhielt.

Batho's Photometer<sup>2)</sup> (1875) war nach ähnlichen Principien, wie jenes von Montagna construiert. Die Fig. 66 zeigt dessen Einrichtung; es bestand aus einer Uhr *U* und einer Scheibe von geschwärztem Metall *A*, welche statt der Zeiger auf der Axe *C* des Minuten- oder Stundenzeigers aufgesteckt und daher durch das Uhrwerk in Rotation versetzt wurde. Zwischen dem Zifferblatt und dieser Scheibe befand sich das empfindliche Papier; die Belichtung desselben fand durch die Oeffnung *B* statt, welche eine derartige Form hatte, dass während der Rotation der Scheibe die Belichtung der einzelnen, auf einem Halbmesser liegenden Punkte des Photometerpapieres nach einem bestimmten numerischen Verhältniss stattfand<sup>3)</sup>. Man erhielt auf diese Weise eine Reihe von Tonabstufungen, welche vom Mittelpunkt gegen den Umfang der Scheibe an Kraft abnahmen und

<sup>1)</sup> Phot. News 1873, pag. 568. — Photog. Corresp. 1873, pag. 121.

<sup>2)</sup> British Journal of Phot. 1875, pag. 115.

<sup>3)</sup> Ueber die Form derartiger Oeffnungen in rotirenden Scheiben siehe weiter oben.



deren Belichtungszeit vollkommen bestimmt war. Aus dem Vergleich der abgelösten Papierscheibe mit einer bestimmten Normalfarbe und mit Hilfe der von Bunsen und Roscoe gefundenen Gesetze (siehe diese) liess sich die chemische Lichtintensität bestimmen.

Geldmacher<sup>1)</sup> (1877) verfertigte ein Photometer (Fig. 67 u. 68), welches auf dem Vergleiche des im Lichte gedunkelten Chlorsilberpapieres mit einer Normalscala von 25 Farbentönen beruhte. Die Scala wurde durch successive Belichtung eines Stückes Chlorsilberpapieres, welches in 25 gleiche Intervalle abgetheilt war, hergestellt. Der Vorgang hiebei war folgender: Es wurde der ganze Streifen mit Ausnahme des 25. Abschnittes zugedeckt und dieses so lange belichtet, bis es einen angenommenen Normalton erreicht hatte; hierauf wurde auch der 24. Abschnitt blossgelegt und nach Erzielung desselben Effectes der 23. u. s. f. bis zum ersten Abschnitt vorgegangen. Zwei derartig insolirte und fixirte Streifen wurden behufs doppelter Controle in entgegengesetzter Lage beiderseit des Spaltes, welcher zur Belichtung des Photometerpapieres diente, geklebt. Das empfindliche Papier lief über zwei Cylinder *AA*, durch deren Drehung immer ein neuer Theil desselben zur Insolation gebracht werden konnte.

Monckhoven<sup>2)</sup> modificirte das Büchsenphotometer, indem er dem Deckel desselben einen doppelten Boden gab. Der untere *E* (Fig. 69 u. 70) enthielt den Spalt *L* für die Insolation des Chlorsilberpapieres<sup>3)</sup>, der obere *AB* eine matte Scheibe *C* und einen Schieber *D* zur Regulirung des Lichteintrittes. An einer Führungsleiste des Schiebers war zu diesem Behufe eine Scaleneintheilung angebracht. Für dünne Negative wurde der Schieber mehr geschlossen, für dichte mehr geöffnet; durch Versuche musste für jedes Negativ festgestellt werden, bei welcher Lage des Schiebers das Negativ fertig copirt war, wenn das Photometerpapier die Normalfarbe erreicht hatte.

Borlinetto's<sup>4)</sup> Büchsenphotometer hatte, wie jenes Montagna's (siehe diesen) eine cylindrische Form. Der dreh-

Fig. 69.

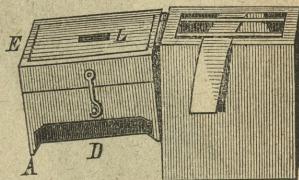
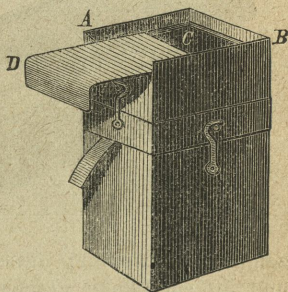


Fig. 70.



<sup>1)</sup> Archiv 1876, pag. 211. — Eder: Handb. der Phot., pag. 182.

<sup>2)</sup> Archiv 1877, pag. 244. — Monckhoven: Prakt. Behandlung der Kohlephotographie 1876, pag. 36.

<sup>3)</sup> Monckhoven bereitete das Chlorsilberpapier folgendermassen: Photographisches Rohpapier wurde durch 2 Minuten in eine Lösung von 100 g Meersalz in 200 ccm Wasser getaucht und nach dem Trocknen auf ein 1 : 20 Silberbad sensibilisirt. Das sensibilisirte Papier wurde dann in einem Wasser gewaschen, um das überschüssige Silbernitrat zu entfernen. Um dieses Papier, welches lange Zeit weiss bleibt aber wenig empfindlich ist, zur Verwendung geeigneter zu machen, legte Monckhoven in das Photometer ein erbsengrosses, in Josephpapier eingewickelteres Stück Ammoniumcarbonat, welches, da es mit der Zeit an Wirksamkeit verliert, bei Erneuerung des Papierstreifens gewechselt wurde.

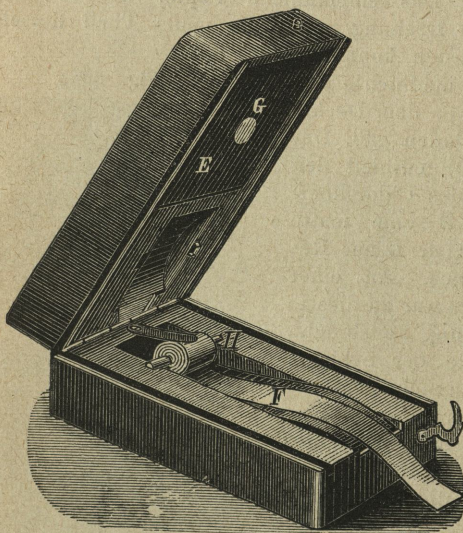
<sup>4)</sup> Borlinetto: „I moderni processi di stampa fotografica“, Mil. 1878, p. 24.



bare Deckel trug am Rande eine Feder, welche in mit Zahlen versehene Eintheilungen auf dem Rande der Büchse einschnappt. In der Oberfläche des Deckels war ein Sector von  $12^0$  ausgeschnitten, neben welchem der Normalton, auf Papier aufgetragen, angebracht war. Das sensible Papier, ähnlich wie es Bunsen und Roscoe angegeben, bereitet, wurde in runde Scheiben geschnitten, welche, mit Zwischenlagen von gelbem Papiere zu Blocks vereint, in die Büchse gefüllt wurden. Sobald der Theil der obersten Scheibe unter der Sectoröffnung den Normalton erreicht hatte, wurde durch Drehen des Deckels um eine Eintheilung das nächste Stück zur Insolation gebracht u. s. f., bis die ganze Scheibe insolirt war. Die Zahl der belichteten Sektoren wurde durch die Zahl, bei welcher die Feder gerade eingeschnappt war, angegeben.

Lamy's<sup>1)</sup> Büchsenphotometer besass die Einrichtung, dass je nach der Dichte der zu copirenden Negative verschiedene Medien (gelbe

Fig. 71.



und grüne Gläser) eingeschaltet wurden, welche einzeln oder vereint den Durchgang des Lichtes zum Photometerpapier mehr oder weniger verzögerten, so zwar, dass letzteres den Normalton gleichzeitig mit Beendigung des Copirprocesses erreichte.

Durch Versuche musste für jede Gattung Negative die Anzahl und Farbe der Glasschirme, welche am Deckel des Photometers befestigt werden mussten, bestimmt werden; jede Gattung Negative erforderte daher auch ein eigenes Photometer. Die Fig. 71

zeigt die Einrichtung desselben; das in einen Streifen von 1 cm Breite und 50 cm Länge geschnittene Papier ist bei *H* aufgerollt; der abgewinkelte Theil *EF* wird durch eine Feder an den Deckel *E* des Kästchens gepresst. Dieser besteht aus einer gefärbten Fläche, welche eine bei *G* durch blankes Glas geschlossene Oeffnung besitzt. Der Vorgang bei der Belichtung und Beurtheilung des Farbtones ist analog jenem beim Büchsenphotometer.

Woodbury<sup>2)</sup> (1879) gab seinem Photometer die in den nebenstehenden Figuren angedeutete Einrichtung. Das empfindliche Papier

<sup>1)</sup> Bull. de la soc. franç. 1878, pag. 319. — Lamy's Instruction pour l'emploi du papier au charbon. 2. Aufl., pag. 12. Eder: Handb. d. Photogr., pag. 180.

<sup>2)</sup> Phot. News 1880, pag. 3. Eder: Handb. d. Photogr., pag. 181.



wurde auf ein Glasrohr *c* (Fig. 72) aufgewickelt und durch das mittelst Gummischnüren angepresste Glasrohr *d* vor dem freiwilligen Aufrollen gesichert. Die Belichtung des Photometerpapieres geschah in der Büchse *A* (Fig. 73) durch die Oeffnung *b*; die erlangte Schwärzung wurde mit einer Reihe von sechs Normaltönen verglichen, welche auf dem Deckel des Instrumentes nach den sechs Sektoren einer Kreisfläche aneinander gereiht

Fig. 72.

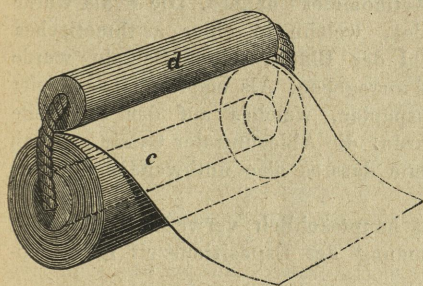
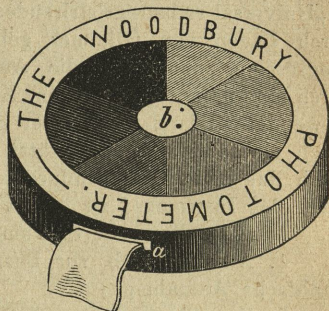


Fig. 73.



waren. Die Normaltöne erzeugte Woodbury durch Photoreliefdruck, nach einem Bleirelief, welcher von einer aus Papierlagen gebildeten Scala abgeklatscht wurde; zum Färben der Gelatine verwendete er Tusche und Alizarin. Bei langsam copirendem Papiere oder dichterem Negative schob Woodbury zwischen die Glasplatte des Deckels und die Farbenscheibe ein gelbes Glas ein.

### B. Scalenphotometer.

Lanet de Limencey legte im Jahre 1856 der Société française de Photographie ein Instrument zur Messung der Lichtintensität vor, welches er „Lucimètre“ nannte. Dasselbe hatte die Form einer kleinen Camera, deren Vorderwand von einem Zifferblatt mit 16 durchscheinenden Ziffern eingenommen wurde. Durch staffelförmig hinter den Ziffern gelegte Streifen eines dünnen Papieres nahm die Durchsichtigkeit derselben gradweise ab, indem das Licht bei Nr. 1 durch eine Papierlage, bei Nr. 2 durch zwei Papierlagen u. s. f., bei Nr. 16 durch sechzehn Papierlagen dringen musste. Ein undurchsichtiger drehbarer Deckel, mit einer der Lage der Ziffern entsprechenden kreisförmigen Oeffnung deckte das Zifferblatt. Durch Drehen des Deckels kamen die einzelnen Ziffern nacheinander unter die kreisförmige Oeffnung und konnten durch eine in der gegenüberstehenden Wand des Instrumentes angebrachte Linse in der Durchsicht beobachtet werden. Beim Gebrauche wurde der Deckel so lange gedreht, bis man auf eine Ziffer traf, welche von ihrer dunkeln Umgebung nicht mehr unterschieden werden konnte; diese Ziffer gab den Grad der Lichtstärke an.

Wie aus der Beschreibung erhellt, konnte das „Lucimètre“ nur zur Messung der optischen Lichtintensität dienen, was in der Sitzung der Société française de Photographie vom 15. Februar 1856 vom Vorsitzenden Regnault auch anerkannt wurde. Um es jedoch zur Beurtheilung der chemischen Lichtintensität verwendbar zu machen, machte Regnault den Vorschlag, hinter die Papierscala ein Blatt empfindliches Papier zu legen.



Hiedurch war die Idee zur Construction eines Scalenphotometers gegeben. Der Vorschlag Regnault's<sup>1)</sup> scheint damals keine praktische Verwerthung gefunden zu haben, überhaupt ganz in Vergessenheit gerathen zu sein. In der Beschreibung der mehrere Jahre später erfundenen und auf dasselbe Princip beruhenden Instrumente findet sich wenigstens keine Erwähnung hievon.

Bing<sup>2)</sup> (1866) construirte das erste Scalenphotometer, welches er „Universal selbstregistrirendes Actinometer“ nannte. Die Scala wurde durch Lagen von Glimmer gebildet, welche in einer arithmetischen Progression zunahmen; die Anzahl der Blätter einer Schicht wurde durch eine darauf geschriebene Zahl angegeben. Als empfindliches Papier verwendete Bing Chlorsilber-Pauspapier, welches auf der Rückseite durch ein gelbes Glas geschützt wurde; die Ablesung der Grade geschah durch das gelbe Glas hindurch, ohne dass es also nothwendig gewesen wäre, das Instrument zu öffnen.

Bing wollte sein Instrument hauptsächlich verwendet wissen:

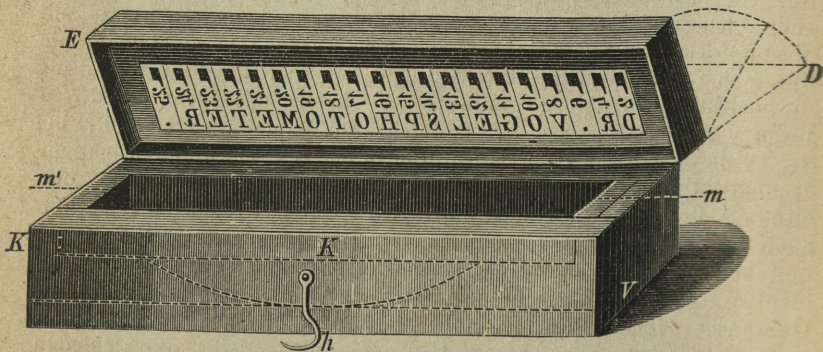
1. Als Massstab zur Bestimmung der Expositionszeit für photographische Aufnahmen;

2. Zur Beurtheilung der Copirzeit bei Swan's Pigmentprocess.

Für wissenschaftliche Zwecke hielt er eine, durch verschiedene dicke Schichten einer Flüssigkeit gebildete Scala für zweckentsprechender. Hiezu diente ein hohles keilförmiges Glasgefäß, welches mit irgend einer gefärbten Flüssigkeit gefüllt wurde und an dessen unteren Fläche Linien und Zahlen angebracht waren, welche sich auf das darunter befindliche empfindliche Papier copirten.

H. W. Vogel führte 1868<sup>3)</sup> das nach ihm benannte Scalenphotometer in die photographische Praxis ein; es war nach demselben

Fig. 74.



Princip, wie jenes von Bing construiert; nur wendete Vogel zur Construction der Scala nicht Lagen von Glimmer, sondern solche von

<sup>1)</sup> Bull. de la soc. franç. de Phot. 1856, pag. 78.

<sup>2)</sup> Phot. News 1866, pag. 560. — Brit. Journ. 1866, p. 558.

<sup>3)</sup> Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 134, pag. 146. — Phot. Mitth. J. IV., pag. 293. Vogel's „Lehrbuch der Photographie“.



Seidenpapier an. Vogel's Photometer, welches besonders in Deutschland und Oesterreich eine ausgebreitete Verwendung gefunden hat, ist in der Figur 74 dargestellt. Es besteht aus einem Kästchen, in dessen Deckel *E* eine auf Glas befindliche Papierscala angebracht ist; im unteren Theile *K* befindet sich das in Streifen geschnittene lichtempfindliche Papier<sup>1)</sup>, welches auf ein zwischen *m* und *m'* befindliches Brettchen aufgelegt und bei geschlossenem Kästchen durch die in der Zeichnung punktirte Feder gegen die halbdurchsichtige Scala gepresst wird. *mm*<sub>1</sub> sind Messingplättchen, welche das Papier in unverrückbarer Lage festhalten, *h* ein Haken zum Schliessen des Kästchens, *D* ein zweiter Deckel, um nach Belieben die Lichtwirkung beginnen zu lassen oder unterbrechen zu können. Zum Einlegen des empfindlichen Papiers wird der bewegliche, um eine Charniere drehbare Boden, an welchem die Feder *f* befestigt ist, nach Lüftung eines Vorreibers bei *V* (weil unten befindlich in der Figur nicht sichtbar) geöffnet, das Brettchen herausgenommen und bei geschlossenem Deckel des Photometers der Papierstreifen mit seinen Enden auf den Messingstreifen *mm'* aufliegend, eingelegt; hierauf das Brettchen wieder an seinen früheren Platz gebracht und der Boden geschlossen.

Bei der Insolation scheint das Licht durch die halbdurchsichtige Scala hindurch und bräunt den darunter befindlichen Papierstreifen. Diese Färbung schreitet von dem dünnen nach dem dicken Ende der Scala hin fort und um so rascher, je wirksamer das Licht ist. Um nun erkennen zu lassen, wie weit die Lichtwirkung nach dem dicken Ende hin fortgeschritten ist, sind auf der Scala schwarze Zahlen und Zeichen aufgedrückt; diese lassen das Licht nicht durch und werden daher, wenn das Chromatpapier ringsum gebräunt ist, gelb auf dunklerem Grunde sichtbar. Oeffnet man daher das Photometer bei Lampenlicht und beobachtet den belichteten Streifen, so erkennt man die Stelle, bis zu welcher die Lichtwirkung fortgeschritten ist, an der daselbst erschienenen Zahl.

Dieses Photometer ist zunächst für jene Copirverfahren bestimmt, bei welchen das Bild nicht direct während des Copirprocesses, sondern erst nach den darauffolgenden Entwicklungsoperationen sichtbar wird.

Das zu copirende Negativ, dessen Copirgrad entweder durch einen Versuch<sup>2)</sup> bestimmt wurde oder aus praktischer Erfahrung nach dem Augenschein beurtheilt werden kann, wird gleichzeitig mit dem Photometer ausgelegt; sobald auf letzterem der Copirgrad schwach sichtbar wird, ist der Copirprocess beim Negative beendet. Die Grade der Scala stehen in einem bestimmten mathematischen Verhältnisse zu einander:

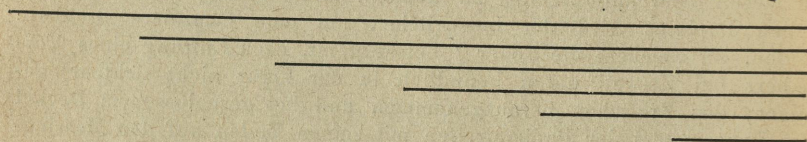
Man denke sich eine Anzahl völlig gleicher transparenter Blätter eines absolut homogenen Materials, sei es Glas, Glimmer, Papier etc.

<sup>1)</sup> Hergestellt durch Sensibilisirung auf Kalium-Dichromatlösung 1 : 30.

<sup>2)</sup> Zur Bestimmung des Copirgrades eines Negatives wird bei der Insolation, wenn z. B. das Photometer 10 Grad zeigt, das erste Drittel des Negatives zugedeckt, wenn es 12 Grad zeigt, die zwei ersten Drittel und bei 14 Grad wird die Belichtung unterbrochen. In dieser Weise sind die einzelnen Theile des Negatives bis 10°, resp. 12° und 14° copirt worden. Bei der Entwicklung zeigt sich, welcher Theil richtig belichtet wurde; der diesem Theil entsprechende Copirgrad ist der für das ganze Negativ zu wählende.



übereinander geschichtet, so wird offenbar das Licht beim Durchgange durch dieselben, theils durch Reflexion, theils durch Absorption eine Schwächung erleiden, die mit der Zahl der Schichten, welche es durchdrungen hat, zunimmt. Nimmt man an, die Stärke des Lichtes wurde beim Durchgange einer einzigen Schicht auf  $\frac{1}{n}$  seiner ursprünglichen Intensität reducirt, so wird die Intensität nach Durchdringung der 2ten Schicht  $= \frac{1}{n^2}$ , nach der Durchdringung der 3ten, 4ten .....  $x$ ten Schicht  $\frac{1}{n^3}, \frac{1}{n^4}, \dots, \frac{1}{n^x}$  des ursprünglichen sein. Construiert man demnach ein terrassenförmiges Streifensystem nach nebenstehender Figur:



auf welches Licht von der Intensität  $= 1$  fällt, so wird die Lichtintensität unter

$$\begin{aligned} \text{dem ersten Streifen} &= \frac{1}{n}, \\ \text{„ zweiten „} &= \frac{1}{n^2}, \\ \text{„ dritten „} &= \frac{1}{n^3}, \\ \text{„ „} &\vdots \\ \text{„ } x\text{ten „} &= \frac{1}{n^x} \text{ sein.} \end{aligned}$$

Die Lichtintensitäten unter diesem terrassenförmigen Streifensystem bilden demnach eine geometrische Reihe, in welcher die Schichtenzahlen die Exponenten sind.

Nachdem, wie oben gezeigt wurde, die ursprüngliche Lichtintensität mit der Zunahme der Streifen, durch welche das Licht hindurchgehen muss, abnimmt, so werden die Lichtquantitäten, welche nothwendig sind, um auf das unter der Scala liegende empfindliche Papier eine sichtbare Wirkung hervorzubringen, desto grösser sein müssen, je mehr Streifen sie passiren mussten. Sie werden sich also umgekehrt zu einander verhalten, wie die Lichtschwächungen, welche sie erleiden mussten oder wie:  $n : n^2 : n^3 : \dots : n^x$ .

Die Constante  $n$  lässt sich bestimmen, wenn man in bestimmter Entfernung von dem Instrumente zwei verschiedene Quantitäten von Magnesiumdraht abbrennt. Bezeichnet man die dabei entwickelten Lichtmengen mit  $m$  und  $m_1$ , welche genügend genau der Menge des verbrannten Magnesium proportional sein werden und seien  $g$  und  $g_1$  die sichtbar gewordenen Copirgrade, so wird:

$$\begin{aligned} m : m_1 &= n^g : n^{g_1} \text{ oder} \\ \frac{m}{m_1} &= n^{(g - g_1)} \text{ sein,} \end{aligned}$$

woraus sich  $n$  leicht berechnen lässt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Aus der oben entwickelten Theorie des Scalenphotometers lässt sich eine für die Praxis wichtige Folgerung ableiten, wenn zum Copirprocesse lichtempfindliche Materialien verschiedener Empfindlichkeit verwendet werden.



Als Werthe für die Grade seines Photometers gibt Dr. Vogel die Daten nachstehender Tabelle:

Tabelle: XXVIII.

Grade	Lichtmenge	Grade	Lichtmenge	Grade	Lichtmenge
1	1·27	12	17·38	19	92·08
2	1·61	13	22·11	20	117·50
4	2·59	14	27·88	21	149·22
6	4·17	15	35·45	22	189·17
8	6·70	16	44·89	23	239·07
10	10·84	17	57·01	24	300·07
11	13·86	18	72·51	25	391·09

Aus derselben ersieht man, dass, wenn man z. B. ein Negativ, welches Copirgrad 13 hat, doppelt so lange copiren, d. h. die doppelte Lichtmenge darauf einwirken lassen wollte, man nicht bis zum Grad  $2 \times 13 = 26$ , sondern nur bis zum Grad 15 copiren dürfte.

Ernst Bernhard<sup>1)</sup> (1868) construirte fast gleichzeitig mit Dr. Vogel, aber wie es scheint, unabhängig von demselben, nach den Principien des „Lucimètre“ von Lanet de Limencey<sup>2)</sup> (siehe diesen), ein Scalenphotometer, welches aus zwei charnierartig verbundenen Glasstreifen bestand, zwischen denen das empfindliche Papier mittelst Klammern eingeklemmt wurde. Einer der Streifen trug die aus Lagen dünnen Papiers gebildete Scala.

J. A. Spencer<sup>3)</sup> (1869) ging bei der Construction seines Photometers von der Ansicht aus, dass ein kleiner dunkler Fleck sich am

Sind z. B. für eine Papiersorte die Copirgrade für sämtliche Negative bekannt und man wollte zum Copirprocess eine andere Papiersorte wählen, deren Empfindlichkeit von jener der ursprünglichen Sorte verschieden ist, so wäre man genöthigt, für das neue Papier durch mehrere Versuche die Copirgrade für sämtliche Negative neu zu bestimmen, wenn nicht auf Grund des eben entwickelten Gesetzes sich dies nicht nach einem einzigen Versuche durch Berechnung erreichen liesse. Angenommen, es wäre  $p$  der Copirgrad für ein Negativ und eine Papiersorte, und  $q$  der Copirgrad für dasselbe Negativ, jedoch für eine andere Papiersorte, so würden in diesen zwei Fällen die zur Bilderzeugung nothwendigen Lichtquantitäten sich zu einander verhalten:

$$x : y = n^p : n^q,$$

woraus sich  $x = yn^{p-q}$  ergibt; oder in Worten: Die Lichtquelle muss für das neue Papier  $n^{p-q}$  mal so gross sein als für das alte.

Ist demnach der Copirgrad für irgend ein anderes Negativ und für das alte Papier  $= r$ , die chemische Lichtquantität, welche zur Bilderzeugung nöthig ist, daher  $= n^r$ , so wird für das neue Papier die Lichtquantität zur Bilderzeugung  $= n^r \times n^{p-q} = n^{r+(p-q)}$  sein, und da die Exponenten von  $n$  die Copirgrade bezeichnen,  $r + (p-q)$  den Werth des Copirgrades, des Negatives für das neue Papier darstellen.

Man findet demnach die Copirgrade für sämtliche Negative für das neue Papier, wenn man die Differenz der versuchsweise an einem einzigen Negativ bestimmten Copirgrade zu den bekannten Copirgraden (mit Beziehung auf das alte Papier) der anderen Negative addirt.

<sup>1)</sup> Phot. Archiv 1868, pag. 59.

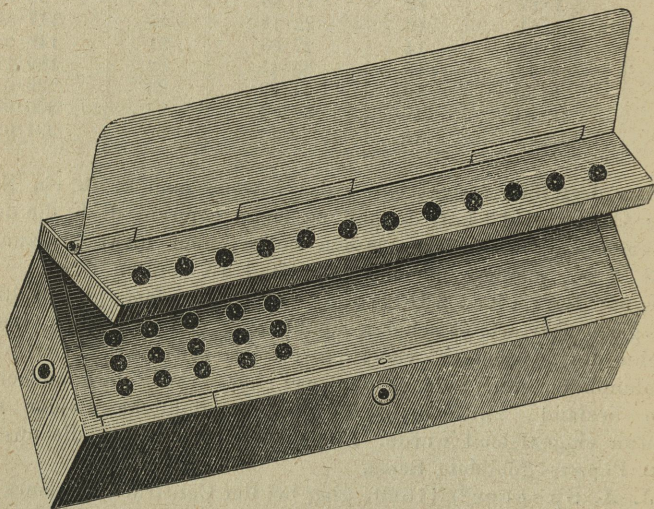
<sup>2)</sup> Nach der Beschreibung in Krüger's „Vademecum“ 1858, pag. 72.

<sup>3)</sup> Phot. Archiv 1869, pag. 189. — British Journal of Photogr. 1870, pag. 509.



besten von dem umgebenden lichten Papiere abhebt. Sein Photometer bestand aus einem Kästchen (Fig. 75), in dessen Deckel zwölf kleine, runde Oeffnungen gebohrt waren; diese Oeffnungen wurden mit Blättchen rothgefärbten Collodions versehen und zwar das erste Loch mit einem Blatt, das zweite mit zwei, das dritte mit drei und so fort; das zwölfte

Fig. 75.



Loch mit 12 Blättchen. Das Instrument war daher nichts anderes, als eine Modification des Scalenphotometers. Das für dasselbe verwendete Chrompapier war auf zwei Rollen gewickelt und man konnte durch Drehen derselben immer neue Partien des Papieres zur Belichtung bringen.

A. Taylor<sup>1)</sup> (1869) construirte ein Scalenphotometer (Fig. 76) nach einem neuen Principe, welches darin bestand, dass die Insolation des empfindlichen Papieres nicht unter einem stufenweise, an Durchsichtigkeit abnehmenden Medium, sondern auf dem Boden von gleichweiten und hohen, oben mit Diaphragmen geschlossenen Röhren stattfand. Die Diaphragmen waren mit kleinen, runden Oeffnungen versehen, deren Anzahl von einer Röhre zur anderen nach einem bestimmten Verhältniss zunahm. Taylor nahm an, dass die Lichtmenge, welche nach Passirung der Röhren das darunter befindliche Papier trifft, der Anzahl der Löcher des Diaphragma direct proportional sei. Er erhielt bei der Belichtung auf dem empfindlichen Papiere eine Reihe kreisförmiger Schwärzungen von verschiedenen Abstufungen, welche er mit einer Normalfarbe verglich<sup>2)</sup>.

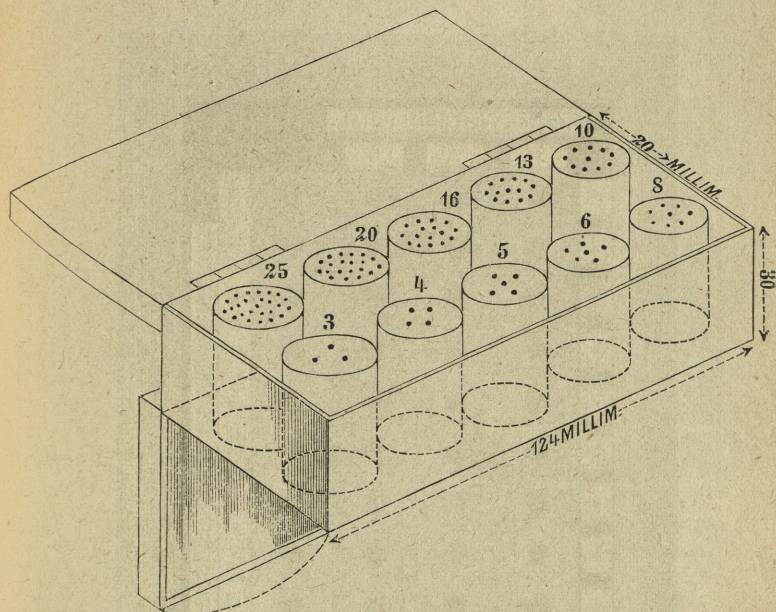
<sup>1)</sup> Phot. News 1869, pag. 19. — Bull. Belge 1869, pag. 19. — Phot. Mittheilungen VI. Jahrg., pag. 284.

<sup>2)</sup> Die Beleuchtung der Bodenfläche der Röhren wird sehr nahe gleichförmig sein, sobald das Licht von einer ausgedehnten, gleichmässig hellen Fläche



D. Dunkan's <sup>1)</sup> (1869) Photometer war eine Combination des Büchsen- und Scalenphotometers. Der Deckel der Büchse trug das kleine Negativ irgend eines Buchstabens und war dieses auf die Hälfte mit

Fig. 76.

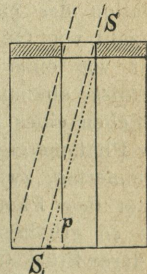


einer Lage auf  $\frac{2}{3}$  mit zwei Lagen Pauspapier überdeckt. Er copirte so lange, bis der Buchstabe vollkommen sichtbar wurde und bestimmte die Copirgrade nach der Anzahl Copien, welche er von dem Buchstaben machen musste.

Leon Vidal's Photometer <sup>2)</sup> für Pigmentdruck (1872) ist eine Combination eines Normalfarben-Photometers mit einem Scalenphoto-

Fig. 77.

kommt und die Diaphragmen in dünner Wand sich befinden. Ist jedoch die Wand dick, so haben (Fig. 77) die schief einfallenden Lichtbündel kleineren Querschnitt und ein Punkt, z. B.  $p$  empfängt vom Strahlenbündel  $ss_1$  keine Strahlen mehr, während bei unendlich kleiner Wanddicke ihn noch Strahlen treffen. Der Einfluss der Wanddicke wird natürlich um so merkbarer, je kleiner die Oeffnung ist. Diffractionerscheinungen kämen bei sehr kleinen Oeffnungen in Betracht zu ziehen. Immer aber wird das Gesetz, dass sich die Lichtintensitäten wie die Diaphragmen-Oeffnungen verhalten, für die Mitte der Bodenfläche der Röhren richtig sein.



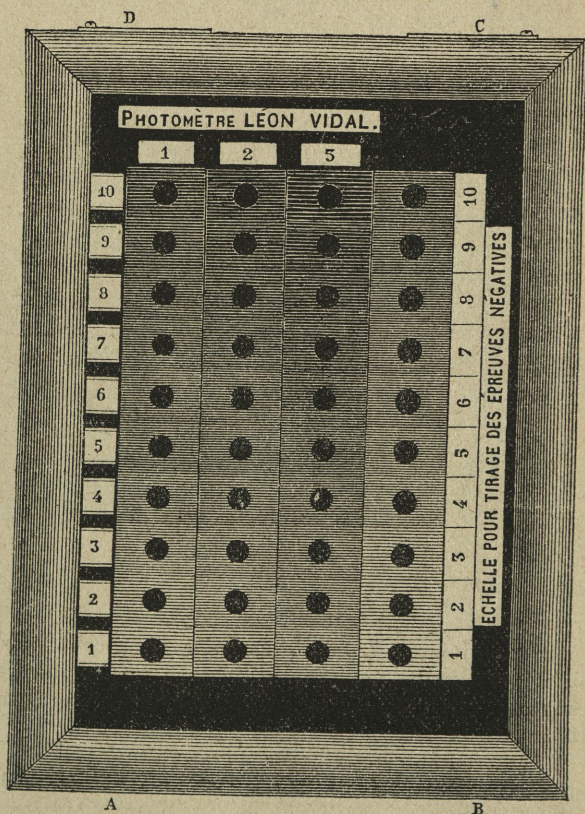
<sup>1)</sup> Phot. News 1869, pag. 534.

<sup>2)</sup> Bull. de la soc. franç. 1872, pag. 232. — Leon Vidal: „Traité pratique de la fotogr. au charbon, III. Aufl., pag. 30. Eder: „Handbuch der Phot.“, pag. 190.



meter. Es besteht (Fig. 78) aus vier Reihen von je zehn Tonabstufungen, wovon jede für sich aus dem Photometer entnommen und allein oder mit anderen vereint, verwendet werden kann (Fig. 79). In der Mitte einer jeden Zelle befindet sich eine kreisförmige Oeffnung für die In-

Fig. 78.

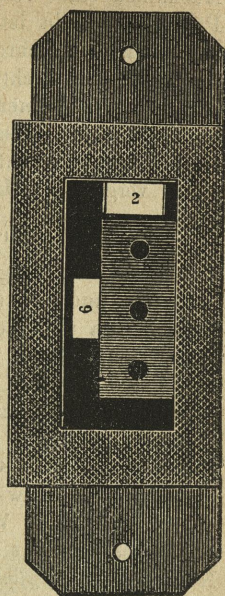


solution des empfindlichen Papiere; jede Oeffnung wird durch eine Anzahl von Glimmerblättchen bedeckt, so zwar, dass die Durchsichtigkeit von einer Tonabstufung zur anderen nach einem gewissen Verhältnisse abnimmt. Die Durchsichtigkeit aller Scalen kann durch Darüber-schieben eines gelben Glases noch vermindert werden. Zur Bestimmung der Photometergrade verfährt Vidal folgendermassen: An einem hellen Sommertag, zwischen 11 und 1 Uhr, wird ein Stück Chlorsilberpapier unter dem Photometer genau 5 Secunden dem Sonnenlichte exponirt; die so erhaltene Färbung gibt den Grad 2 der Scala 1 ( $\frac{1}{2}$ ). Ein anderes Stück Chlorsilberpapier 10 Secunden dem Sonnenlichte exponirt, gibt Grad 4 der Scala 1 ( $\frac{1}{4}$ ). Analog verfährt er bei Bestimmung aller anderen Tonabstufungen und erhält durch folgende Expositionszeiten alle Tonabstufungen der vier Scalen:



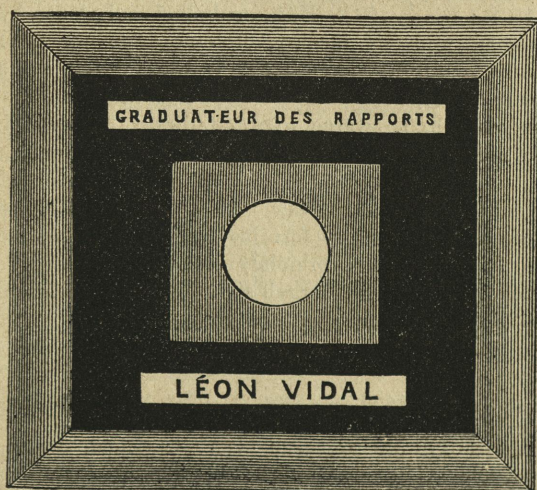
5" Grad $\frac{1}{2}$	3' 30" Grad $\frac{2}{2}$ mit gelbem Glas
10" " $\frac{1}{4}$	4' — " $\frac{1}{4}$ " " "
15" " $\frac{1}{6}$	5' — " $\frac{1}{5}$ " " "
20" " $\frac{1}{7}$	6' — " $\frac{1}{6}$ " " "
25" " $\frac{1}{8}$	7' — " $\frac{1}{7}$ " " "
30" " $\frac{1}{9}$	8' — " $\frac{3}{2}$ " " "
40" " $\frac{1}{10}$	9' — " $\frac{2}{5}$ " " "
50" " $\frac{2}{8}$	10' — " $\frac{1}{8}$ " " "
1' — " $\frac{3}{4}$	12' — " $\frac{2}{6}$ " " "
1' 10" " $\frac{3}{5}$	15' — " $\frac{2}{7}$ " " "
1' 20" " $\frac{3}{6}$	20' — " $\frac{2}{8}$ " " "
1' 30" " $\frac{3}{7}$	25' — " $\frac{3}{5}$ " " "
1' 45" " $\frac{3}{8}$	30' — " $\frac{3}{6}$ " " "
2' — " $\frac{3}{9}$	40' — " $\frac{3}{7}$ " " "
2' 15" " $\frac{3}{9}$	50' — " $\frac{2}{9}$ " " "
2' 30" " $\frac{3}{10}$	60' — " $\frac{3}{8}$ " " "
3' — " $\frac{1}{3}$ mit gelbem Glas	

Fig. 79.



Vor dem Gebrauche wird für jedes Negativ der Copirgrad bestimmt und die entsprechende Zelle dem Photometer entnommen. Nachdem jedoch die Angaben auf Chlorsilberpapier, welches Vidal zu seinem Photometer benützt, für die Copirzeit auf Chromatpapier nicht massgebend sind, hat Vidal eine Vorrichtung erdacht, welche es jederzeit ermöglicht, die Lichtwirkung auf Chlorsilberpapier mit jener auf Chromatpapier zu vergleichen. Diese Vorrichtung, welche Vidal „Graduateur des rapports“ nennt, besteht (Fig. 80) aus einem

Fig. 80.





Kästchen, dessen Deckel von einer Glasscheibe gebildet wird, welche mit Ausnahme eines runden Loches in der Mitte mit einem gelbgefärbten Papier überklebt ist. Die Farbe dieses Papiers entspricht jener, welche ein mit Kaliumdichromat sensibilisirtes weisses Papier bei 1<sup>m</sup> Exposition im zerstreuten Lichte annimmt. Ein- oder zweimal des Tages wird dieser Graduateur mit einem auf demselben Chromatbade wie das Pigmentpapier sensibilisirtem weissen Papier beschickt, und nachdem letzteres die Normalfarbe erreicht hat, mit den Angaben des Chlorsilberpapier-Photometer verglichen. Hiedurch wird es möglich, die Copirzeit für Pigmentbilder zu reguliren.

Burton's <sup>1)</sup> (1872) Photometer für Pigmentdruck gründete sich auf den Vergleich eines, unter einem abgetonten Medium belichteten und dann entwickelten Streifens Pigmentpapier mit einer Normalscala von Tonabstufungen. Er erzeugte zuerst für jede Gattung Pigmentpapier die Normalscala durch Belichtung eines Streifens des Papiers unter der abgetonten Photometerscala und Entwicklung desselben und bestimmte dann durch Versuche für jedes zu copirende Negativ, die dem gewählten Papiere entsprechende Tonabstufung der Normalscala. Beim Copiren wurde im Photometer ein Streifen desselben Pigmentpapiers, wie es zur Herstellung der Copie gewählt wurde, vorgelegt und nach Verlauf einer schätzungsweise bestimmten Zeit ein Stück des Streifens abgeschnitten, entwickelt und mit der entsprechenden Normalscala verglichen; der Vergleich erlaubte zu bestimmen, wie viel Zeit ungefähr bis zum vollständigen Copiren noch nothwendig war. Gegen Schluss der Operation wurde eine zweite Probe durch Entwicklung eines zweiten Stückes des Photometerstreifens vorgenommen.

Die Photometerscala stellte sich Burton durch stufenweise Belichtung eines Stückes sensibilisirten Pigmentpapiers her, wobei die Belichtungszeiten der einzelnen, gleich grossen Stücke in einem geometrischen Verhältnisse zueinander standen, z. B. bei zehn Abstufungen, wie 1 : 2 : 4 : 8 : 16 . . . 512. Hätte er hiebei bei der schwächsten Abstufung begonnen und 1<sup>m</sup> insolirt, hierauf den ersten Theil gedeckt und 1<sup>m</sup> insolirt, dann die ersten Theile gedeckt und 2<sup>m</sup> insolirt u. s. f. und wäre auf diese Weise bis zu zehn Abstufungen (mit 250<sup>m</sup> Insolation) fortgefahren, so wären während dieser langen Zeit (über acht Stunden) die niedrigen Tonabstufungen auch im Dunkeln unlöslich geworden. Um dies zu verhüten, begann er mit der höchsten Abstufung und gab ihr die Insolationszeit der vorletzten Abstufung, dieser wieder jener der vorvorletzten und so fort bis zur niedrigsten, welche die ihr zukommende Expositionszeit erhielt<sup>2)</sup>; der Rest der jeder Abstufung entsprechenden Insolationszeit ergab sich bei der Belichtung der übrigen Abstufungen. So z. B. bei zehn Abstufungen:

<sup>1)</sup> British Journal 1872. pag. 604. — Phot. News 1878, pag. 604. Eder: „Handbuch der Photographie“, pag. 186.

<sup>2)</sup> Bei dieser Art der Erzeugung von abgetonten Streifen ist Anfangs das ganze empfindliche Papier zugedeckt und wird in dem Masse blossgelegt, als die Insolirung der einzelnen Theile vorgenommen werden soll.

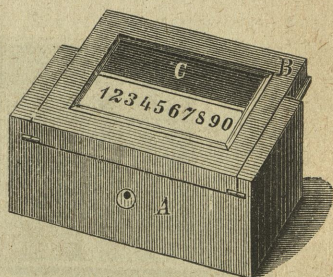


Abstufung	nöthige Belichtungszeit	nach obiger Methode wurde gegeben
10 .....	512 .....	256
9 .....	256 .....	128
8 .....	128 .....	64
7 .....	64 .....	32
6 .....	32 .....	16
5 .....	16 .....	8
4 .....	8 .....	4
3 .....	4 .....	2
2 .....	2 .....	1
1 .....	1 .....	1

Da die Summe der Zahlen der dritten Columnne 512 ist, so ersieht man, dass nach beendeter Insolirung des ganzen Streifens die höchste Abstufung die ihr zukommende Insulationszeit von 512<sup>m</sup> erhielt; dasselbe lässt sich auch für die anderen Abstufungen nachweisen<sup>1)</sup>.

Fleury-Hermagis' Photometer<sup>2)</sup> (1873) bestand aus einem Keile aus gelbem Glase, an dessen unterer Fläche schwarze Zahlen und Striche angebracht waren; hier war also die Scala durch die stetig zunehmende Glasdicke gebildet. Die Insolation des Papieres und die Ablesung der Grade geschah analog wie bei den anderen Scalenphotometern.

Fig. 81.



Burton construirte 1875<sup>3)</sup> auch ein neues Scalenphotometer (Fig. 81). Die Scala wurde durch eine Reihe Zahlen von stetig zunehmender Undurchsichtigkeit, welche auf durchsichtigem Glase angebracht waren, gebildet.

An einer passenden Stelle einer jeden Zahl befand sich ein ganz undurchsichtiger runder Fleck. Das Instrument erlaubte dreierlei Ablesungen:

1. Das Erscheinen einer jeden Zahl licht auf dem umgebenden, bereits angelaufenen Grunde;
2. das Sichtbarwerden der Punkte bei beginnender Schwärzung der Zahlen;

<sup>1)</sup> Sternfeld erzeugte sich die Photometerscala auf analoge Art. (Phot. Corresp. 1876, pag. 126.) Stefanowski bemerkte hiezu, dass diese Methode zur Herstellung gleichartiger Scalen für Photometer nicht geeignet sei, indem es sehr schwer wäre, mit verschiedenen Präparaten und zu verschiedenen Zeiten immer gleichmässige Resultate zu erhalten. (Phot. Corresp. 1877, pag. 207). Im Uebrigen muss hier noch bemerkt werden, dass ein Pigmentpapier, welches zwei-, drei-, viermal so lange, als ein anderes belichtet wurde, durchaus nicht eine zwei-, drei-, viermal undurchsichtigere Schicht gibt, da, wie schon Bunsen und Roscoe feststellten, die sichtbare Lichtwirkung durchaus nicht der Expositionszeit proportional ist. Burton's und Sternfeld's Scalen werden daher bezüglich der Regelmässigkeit der Tonabstufungen hinter der Scala des Vogel'schen Photometers bedeutend zurückstehen.

<sup>2)</sup> Bull. de la soc. franç. 1875, pag. 321. — Phot. Corresp. 1876, pag. 20, 188.

<sup>3)</sup> British Journal of Phot. 1875, pag. 302.



3. das allmähliche Auslöschen der Ziffern bei länger andauernder Insolation, sobald selbe so dunkel geworden waren, wie das umgebende Papier, welches der Lichtwirkung frei ausgesetzt gewesen war.

Die Ablesung geschah unter einem gelben Glase *C*, welches mit der Scala im Schieber *B* gefasst war und sich mit derselben verschieben liess; nach jeder Insolation wurde der Schieber *B* so weit verrückt, dass das gelbe Glas über dem insolirten Papier zu liegen kam.

Das sensibilisirte Papier (Chlorsilberpapier) war im Innern des Kastens *A* auf eine Rolle gewickelt und wurde der jeweilig abgewickelte Theil, ähnlich wie bei Vogel's Photometer, an die Glasscala angepresst.

Furrer's Photometer<sup>1)</sup> war ein Scalenphotometer, bei welchem die sonst üblichen Zahlen durch kleine Porträtnegative ersetzt waren. Furrer ging nämlich von der Ansicht aus, dass das Erkennen eines richtig copirten Bildes einem jeden Copirer geläufiger sei, als das Erkennen von schwach sichtbaren Zahlen. Die abgetonte Scala wurde durch Lagen matter Gläser gebildet. Ganz ähnlich war das ein Jahr später von J. K. Hough<sup>2)</sup> construirte Photometer, nur benutzte dieser zur Herstellung der Scalen Lagen von dünnem Papiere.

Fig. 82.

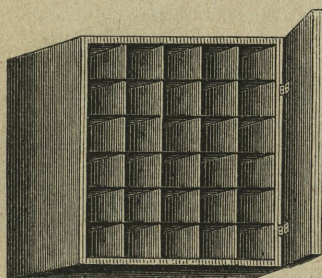
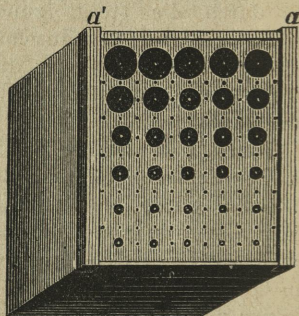


Fig. 83.



J. Loeffler<sup>3)</sup> (1877) benutzte zu seinem Scalenphotometer eine Negativplatte, von welcher er einen Theil 4 Secunden, einen zweiten 8 Secunden, einen dritten 12 Secunden und den vierten 16 Secunden insolirte. Die bei der Entwicklung sich ergebenden vier Tonabstufungen versah er mit den Zahlen 1—4. Als empfindliches Papier benutzte er Chlorsilber-Albuminpapier.

Fig. 84.

1	2	3	4	5
10	9	8	7	6
11	12	13	14	15
20	19	18	17	16
21	22	23	24	25
30	29	28	27	26

Mucklow und Spurge<sup>4)</sup> kamen 1881 auf das Princip des Taylor'schen Photometers zurück. Das von ihnen construirte Instrument besteht aus einem System von Röhren (Fig. 82) oder Kammern, deren eine Stirnseite mit einer Platte von undurchsichtigem Materiale geschlossen wird (Fig. 83),

<sup>1)</sup> Phot. Mittheilungen 12. Jahrg., pag. 84.

<sup>2)</sup> Anthony's Bulletin, April 1877. — Phot. News 1877, pag. 221 und 461.

<sup>3)</sup> Anthony's Bulletin, Februar 1877. — Phot. News 1877, pag. 461.

<sup>4)</sup> British Journ. 1881, pag. 675. — The Phot. Journal 1881, pag. 44. —



in welcher entsprechend den Röhren runde Löcher gebohrt sind, die zu einander in bestimmtem Verhältnisse stehen. Ueber diese Platte gleitet in den Führungen  $\alpha_1 \alpha_1$  ein Schieber, welcher den Verschluss aller Oeffnungen gestattet. An der anderen Stirnseite des Röhrensystems befindet sich eine Platte mit Ziffern (Fig. 84), welche die Reihenfolge der Röhren bezeichnet. Beim Gebrauche wird die empfindliche Schicht (Papier oder Glasplatte) auf die Ziffernplatte gelegt, der Apparat geschlossen und nach Oeffnen des Schiebers die Belichtung vorgenommen. Unter der Voraussetzung, dass Reflexe im Innern des Apparates vermieden werden, verhalten sich die Lichtintensitäten am Ende der Röhren wie die Quadrate der Halbmesser der runden Löcher.

Als Photometer zum Copirprocesse lässt sich dieses Instrument nicht recht verwenden, indem es nach Dr. Vogel einerseits zu lichtschwach ist, anderseits den grossen Nachtheil hat, dass es nur von dem Theil des Himmels beleuchtet wird, welcher gerade über demselben liegt, während die Copirrahmen, welche damit controlirt werden sollen, auch von den tiefer liegenden Theilen des Himmels Licht empfangen.

Ueber dessen Brauchbarkeit als Sensitometer siehe weiter unten.

#### Bemerkungen zu den Scalenphotometern.

Die oben dargelegte Theorie der Scalenphotometer ist nach Abney<sup>1)</sup>, strenge genommen, nur für den Fall richtig, als das zur Erzeugung der Scala verwendete Material gleiche Theile der verschiedenen Strahlen des Spectrums absorbirt; findet dies nicht statt, so sind die Angaben des Instrumentes nicht mehr genau, wie dies ein Beispiel zur Genüge zeigen dürfte.

Angenommen, dass das zur Erzeugung der Scala benützte Material alle chemisch wirksamen Strahlen des Spectrums, mit Ausnahme dreier Strahlen, die  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  genannt werden mögen, absorbire und dass von einer Lage des Materials von dem Strahle  $\alpha$  nur die Hälfte, vom Strahle  $\beta$  nur ein Drittel und vom Strahle  $\gamma$  nur ein Viertel durchgelassen werde. Es sei ferner die actinische Wirkung dieser drei Strahlen z. B. auf Silberchlorid für den Strahl  $\alpha = 1$ , für den Strahl  $\beta = 2$  und für den Strahl  $\gamma = 3$ . Nach Durchdringung der ersten Lage wird daher die actinische Kraft des Lichtes gleich sein:

$$\frac{1}{2} \alpha + \frac{1}{3} \beta + \frac{1}{4} \gamma = \frac{1}{2} + \frac{2}{3} + \frac{3}{4} = \frac{23}{12}.$$

Nach Durchdringung der zweiten Lage wird nach dem oben Gesagten vom Strahle  $\alpha$  nur  $\frac{1}{2} \alpha$ , vom Strahle  $\beta$  nur  $\frac{1}{3} \beta$  und vom Strahle  $\gamma$  nur  $\frac{1}{4} \gamma$  zur Wirkung gelangen; es wird daher die actinische Kraft des durch zwei Lagen der Scala durchgelassenen Lichtes:

$$\frac{1}{4} \alpha + \frac{1}{9} \beta + \frac{1}{16} \gamma = \frac{1}{4} + \frac{2}{9} + \frac{3}{16} = \frac{95}{144},$$

ebenso nach Durchdringung der dritten Lage:

$$\frac{1}{8} \alpha + \frac{1}{27} \beta + \frac{1}{64} \gamma = \frac{1}{8} + \frac{2}{27} + \frac{3}{64} = \frac{425}{1728} \text{ u. s. w.}$$

Durch Fortführung der Rechnung für weitere Lagen der Scala wird man ersehen, dass die resultirenden Zahlen durchaus nicht dem

<sup>1)</sup> Phot. News 1876, pag. 53.



oben angegebenen einfachen geometrischen Verhältnisse folgen, und nachdem die zur Erzeugung der Scalen verwendeten Materialien mehr als drei Gattungen Strahlen des Spectrums durchlassen werden, dürfte das Verhältniss der einzelnen Zahlen zueinander sich in Wirklichkeit nicht complicirter gestalten.

Dass das oben angegebene Gesetz nicht vollkommen richtig sei, zeigen auch die beim praktischen Gebrauche der Scalenphotometer gemachten Erfahrungen<sup>1)</sup>. Es copiren nämlich die höheren Grade der Photometerscala viel langsamer durch, als man erwarten sollte, oder mit anderen Worten, mit Zunahme der Schichtenzahl nimmt die Empfindlichkeit der Scalen-Photometer in höherem Grade ab, als es die Rechnung ergeben würde. Strenge genommen, hätte eigentlich das Gegentheil stattfinden sollen, indem die mehrfachen inneren Reflexionen des Lichtes zwischen den Schichten der Scala eine etwas weniger rasche Abnahme der Lichtintensität bewirken müssten; dass dies aber nicht der Fall ist, dürfte wohl von einer ungleichmässigen Absorption der einzelnen farbigen Strahlen herrühren, welche bewirken wird, dass einzelne Strahlen nach Durchdringung einer grösseren Anzahl Schichten (oder durch eine dickere Schicht), wenn nicht ganz ausgelöscht, doch bis auf ein Minimal-Bruchtheil absorbiert werden, so dass sie kaum mehr eine wahrnehmbare Wirkung auszuüben im Stande sind.

Um die der gebräuchlichen Construction der Photometerscalen anhaftende Fehlerquelle zu beseitigen, schlug Abney<sup>2)</sup> vor, die Scala auf folgende Weise zu erzeugen:

Man schneidet sich aus schwarzem Carton einen Stern mit blätterförmigen Spitzen aus, welchen man vor einem hellen Objecte (weisse Wand oder Fenster) in schnelle Rotation versetzt und macht hievon in der Camera eine Aufnahme. Das erhaltene Negativ wird ein von der völligen Durchsichtigkeit bis fast zur völligen Undurchsichtigkeit abgetöntes Bild zeigen. Tont man dasselbe mit Platin<sup>3)</sup>, damit es vollkommen schwarz werde, so wird man, wenn man die gefärbte Schicht mittelst des Spectroskopes betrachtet, finden, dass sie in allen ihren Tonabstufungen die farbigen Strahlen des Spectrums gleichmässig absorbiert. Die aus einem solchen Bilde von der Mitte gegen den Rand hin geschnittenen Streifen werden eine fast vollkommene Scala geben, welche noch graduirt werden muss.

Behufs Graduierens wird ein aus Carton ausgeschnittener Stern, dessen Seiten jedoch derart geformt sein müssen, dass bei der Rotation auf bestimmte Entfernungen eine proportionale Abnahme der Exposition stattfindet<sup>4)</sup>, über sensibilisirtes Normalpapier rotiren gelassen und gleichzeitig ein Stück desselben Papiere unter dem Photometerstreifen gleich lange belichtet. Ein Vergleich der beiden so erhaltenen abgetonten Streifen wird es ermöglichen, auf dem unter der Photometerscala be-

<sup>1)</sup> Nach Stefanowski ist es sicherer, dreimal bis 18 Grad, als einmal bis 23 Grad zu copiren. Siehe hierüber Phot. Corresp. 1877, pag. 209.

<sup>2)</sup> Phot. News 1876, pag. 53.

<sup>3)</sup> 0.6 g Platinchlorid auf 1000 ccm Wasser [mit] etwas Salpetersäure angesäuert.

<sup>4)</sup> Siehe hierüber auch oben.



lichteten die Stellen zu bestimmen, welche gleiche Schwärzung mit jenen besitzen, welche auf dem unter dem Sterne exponirten Streifen den verschiedenen Belichtungszeiten entsprechen. Man bezeichnet nun auf der Photometerscala die diesen Expositionszeiten z. B.  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{4}$  etc. entsprechenden Stellen durch schwarze Linien (1, 2, 3 .... s. Fig. 74) und es wird dann beim Copiren jene Linie, welche sich gerade noch von der bereits angelaufenen Umgebung weiss abhebt, den Copirgrad anzeigen.

#### IV. Methoden zur Messung der chemischen Intensität des Lichtes mittelst lichtempfindlicher Platten.

Saussure (1790)<sup>1)</sup> war der erste, welcher die, durch Licht-einwirkung auf lichtempfindliche Lösungen, entstehenden Reactionen zur Construction eines chemischen Photometers in Vorschlag brachte. Er hatte hiebei speciell auf die durch die Lichtwirkung in Chlorwasser entstehende Reaction das Augenmerk gerichtet, welche Reaction, wie schon Berthollet (1785)<sup>1)</sup> entdeckt hatte, sich durch Bildung von Salzsäure und Freiwerden von Sauerstoff manifestirt.

Hunt (1843)<sup>2)</sup> wollte zur Messung der chemischen Intensität des Lichtes ein Gemisch von wässrigem Platinchlorid und Kalkwasser benützen; diese Lösung, welche, wie Herschel (1832)<sup>2)</sup> entdeckte, im Finstern gar keinen oder nur einen sehr geringen Niederschlag gibt, wird im Tageslichte augenblicklich milchig und lässt einen reichlichen, weissen oder gelblichweissen Niederschlag<sup>3)</sup> zu Boden fallen, aus dessen Gewicht sich Schlüsse auf die Stärke der chemischen Lichtintensität ziehen lassen. Nach Herschel's Untersuchungen wird die Platinkalk-Lösung vorzugsweise von den brechbarsten Strahlen des Spectrums afficirt<sup>4)</sup>; Hunt exponirte schmale Glasröhren, welche mit dieser Lösung gefüllt waren, den einzelnen Theilen des Spectrums und erhielt als Gewichte der in den einzelnen Röhrchen entstandenen und sorgsam gewogenen Niederschläge folgende Werthe:

Für die brechbarsten Strahlen des sichtbaren Spectrums	0.07	Gran
„ „ violetten „ „ „ „	1.05	„
„ „ indigofarbigem „ „ „ „	0.60	„
„ „ blauen „ „ „ „	0.45	„
„ „ grünen „ „ „ „	0.13	„
„ „ gelben und orangefarbigem Strahlen des sichtbaren Spectrums	—	„
„ „ rothen Strahlen des sichtbaren Spectrums	0.05	„

<sup>1)</sup> Dr. Eder: „Geschichte der Photochemie“, Photogr. Corresp. 1881, pag. 119, und „Handbuch der Photographie, pag. 158.

<sup>2)</sup> Hunt: „Researches on Light“ pag. 282, und Pizzighelli-Hübl: „Die Platinotypie etc.“, pag. 1.

<sup>3)</sup> Dieser Niederschlag wurde von Herschel für Platinoxydkalk gehalten; nach Döbereiner sollte er aus Platinchlorid, Platinoxyd und Kalk bestehen. Nach den Untersuchungen von Johannsen scheint jedoch Herschel's Ansicht die richtigere zu sein.

<sup>4)</sup> Eine Platinkalk-Lösung, tagelang hinter Schichten von gelb oder roth gefärbten Flüssigkeiten dem Lichte exponirt, zeigte nach Herschel gar keine Veränderung.



Wittwer (1855)<sup>1)</sup> benützte die oben erwähnte Zersetzung, welche Chlorwasser im Tageslichte erleidet, zur Messung der chemischen Wirksamkeit des Lichtes. Er verwendete zu seinen Experimenten cylindrische Fläschchen aus weissem Glase von 1" Durchmesser, welche er mit Chlorwasser von 0·1—0·4 % Chlor füllt und luftdicht geschlossen, der Lichtwirkung aussetzte.

Zur Bestimmung der Stärke des Chlorwassers vor und nach der Insolation bediente er sich einer mit Indigo blaugefärbten Lösung von arseniger Säure.

Gestützt auf die Ergebnisse einer grösseren Reihe von Versuchen glaubte Wittwer zu folgenden Schlussfolgerungen berechtigt zu sein:

1. Die Intensität des Lichtes ist durch die Gleichung  $J = \frac{\log S - \log s}{t \log e}$  gegeben, wo  $S$  die Stärke des Chlorwassers im Anfange,  $s$  die Stärke desselben nach der Wirkungszeit  $t$  ist; hiebei ist als Einheit ein Chlorwasser von 0·1 % angenommen.

2. Bei gleicher Belichtung ist die gebildete Salzsäure der Stärke des Chlorwassers proportional.

3. Anwesenheit von Salzsäure im Chlorwasser ist indifferent und Chlorwasser, welches durch Zusammenschütten von Chlorkalkwasser und Salzsäure hergestellt wurde, ist ebenso brauchbar, als wenn es durch Absorption des Chlorgases in Wasser erhalten wäre, wenigstens dann, wenn der Weg des Lichtes durch die Flüssigkeit nicht sehr gross ist.

Bunsen und Roscoe<sup>2)</sup>, welche sich zu derselben Zeit mit photochemischen Untersuchungen beschäftigten, fanden die experimentellen und theoretischen Resultate Wittwer's als mit den ihrigen im völligen Widerspruche stehend, ohne dass es ihnen durch Wiederholung der Versuche Wittwer's möglich geworden wäre, eine Lösung dieses Widerspruches zu finden. Nach Bunsen's und Roscoe's Angaben wären als Hauptfehler der Methode Wittwer's zu bezeichnen:

1. Die Bestimmung des Chlorgehaltes des Wassers, mittelst einer durch Indigoblau gefärbten Lösung, gibt schon an und für sich und besonders bei verdünnten Chlorklösungen unsichere Resultate<sup>3)</sup>.

2. Da Chlorklösungen von der Verdünnung 0·1—0·4 % den Diffusions- und Absorptions-Erscheinungen ebenso unterworfen sind wie concentrirtere, ist eine Vernachlässigung der störenden Einflüsse derselben, wie es Wittwer that, eine Quelle noch viel gröberer Irrthümer, als die Wahl einer ungenauen Bestimmung des Chlorgehaltes der Lösung.

3. Der Satz Wittwer's: „Bei gleicher Belichtung ist die gebildete Salzsäure der Stärke des Chlorwassers proportional“, erscheint schon vom theoretischen Standpunkte unwahrscheinlich, indem es die Annahme voraussetzen würde, dass die chemische Anziehung, welche das Chlor auf den Wasserstoff des Wassers ausübt, unabhängig von

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annalen der Phys. und Chem. Bd. 94, pag. 597.

<sup>2)</sup> Poggendorff's Ann. der Phys. u. Chem. Bd. 96, pag. 373.

<sup>3)</sup> Bunsen und Roscoe verwendeten bei ihren Versuchen das schärfere und zuverlässigere Verfahren der jodometrischen Titration.



den chemischen Anziehungen der übrigen, bei der Zersetzung schon vorhandenen oder noch gebildeten Körper wirkt.

4. Die Behauptung Wittwer's, dass die Anwesenheit von Salzsäure in der Photometerflüssigkeit indifferent sei, ist nicht richtig, indem die Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff verschwindend klein wird, sobald eine gewisse Menge Salzsäure gebildet ist<sup>1)</sup>.

Aus diesen Ergebnissen ihrer Versuche glaubten Bunsen und Roscoe schliessen zu dürfen:

1. Die bei der photochemischen Zersetzung des Chlorwassers gebildeten Producte üben eine Rückwirkung auf die Grösse der ursprünglichen Verwandtschaft des Chlors aus.

2. Die wasserzersetzende Wirkung des Chlors ist aus diesem Grunde weder der Dauer, noch der Intensität der Betrachtung, noch der Stärke des Chlorwassers proportional.

Da hier also die photochemische Wirkung des Lichtes von einer gleichzeitigen Veränderung der Verwandtschaft begleitet ist, die einem unbekannten Gesetze folgt, so glaubten Bunsen und Roscoe, dass es ein vergebliches Bemühen sein dürfte, das Gesetz der chemischen Wirkung des Lichtes aus der Insolation von Chlorwasser ableiten zu wollen.

Wittwer liess die von Bunsen und Roscoe gegen seine Methode gemachten Einwände nicht ohne Erwiderung und bemerkte<sup>2)</sup>:

1. Dass der Zweck seiner Untersuchungen nur der war, ein Mittel zu gewinnen, womit man im Stande wäre, die jeweilige chemische Helligkeit für einen gegebenen Zeitraum zu bestimmen, und dass, wenn seine Methode auch auf eine grössere Genauigkeit keinen Anspruch machen konnte, annähernde Messungen immer besser wären, als gar keine.

2. Dass der Vorwurf Bunsen's und Roscoe's, dass bei der Chlorbestimmung nach seiner Methode in Folge der unvermeidlichen Diffusion des Chlors im Durchschnitte 9 % desselben verloren gehen, nicht begründet wäre, indem es sich nicht um die Bestimmung der absoluten Stärke eines Chlorwassers allein handle, sondern um das gegenseitige Verhältniss zweier oder mehrerer zu einander.

3. Dass die Versuche Bunsen's und Roscoe's bezüglich der Einwirkung des Lichtes auf Chlorwasser allein und auf solches, welches Salzsäure enthielt, nicht als eine Widerlegung der seinigen anzusehen wären, indem kein einziger Versuch Bunsen's und Roscoe's mit Chlorecalcium angestellt wurde und dass auch die Annahme von 10 % Salzsäure zu hoch gegriffen wäre, indem in einer Lösung, welche ursprünglich 4 % Chlor enthält, nach der Insolation unmöglich 10 % Salzsäure vorhanden sein können.

<sup>1)</sup> Nach Bunsen's und Roscoe's Untersuchungen verlor z. B. eine Chlorlösung, die für sich 1 Stunde lang dem directen Sonnenlicht ausgesetzt war, 73 % Chlor; dieselbe Lösung mit 10 % Salzsäure erlitt unter denselben Umständen nicht die mindeste Veränderung. Eine Chlorlösung, für sich gegen 6½ Stunden abwechselnd dem Sonnen- und dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt, verlor 99 %, also nahezu ihren ganzen Chlorgehalt; bei Gegenwart von 10 % Salzsäure verschwanden bei derselben Belichtung nur 1·3 % Chlor.

<sup>2)</sup> Pogendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 97, pag. 304.



4. Dass nach seiner Angabe seine Methode keine genaueren Resultate mehr gebe, wenn die Menge des Chlors unter 1 % des Wassers fällt; dass daher, wenn Bunsen und Roscoe fanden, dass die Verhältnisse bei schwachem Chlorwasser andere wären, als wenn der Chlorgehalt über 1 % steigt, ihm kein Vorwurf gemacht werden könne, da er hiefür keine Verbindlichkeit übernommen hätte.

In einer späteren Zeit (1858)<sup>1)</sup> verbesserte Wittwer seine Methode wesentlich. Bei der Titrirung, welche er mit Lösungen von arsenigsaurem Natron und Chlorkalk vornahm, wurde die Einwirkung der Diffusion auf ein Minimum gebracht, indem die Zersetzung des nach der Insolation noch erübrigenden Chlorwassers im Insolutionsglase selbst bewerkstelligt wurde. Es geschah dies in der Art, dass nach Entfernung des Korkes des Insolutionsgefässes eine kleine Proberöhre oder ein Glasstab bis auf den Boden des Fläschchens getaucht wurde und hiedurch einen Theil des Chlorwassers verdrängte. Das verdrängte Chlorwasser wurde dann durch eine mit der Burette gemessene Quantität der Arseniklösung zum Theile ersetzt und durch Schütteln die Zersetzung des Chlorwassers eingeleitet.

Die Gläser, in denen sich das Chlorwasser befand, wählte Wittwer von möglichst gleicher Grösse, und um bei der Insolation die Bildung von Brennnlinien zu vermeiden, legte er die Gläser in flache Zinkgefässe und füllte diese dann so weit mit Wasser, dass alle Gläser gänzlich und gleich hoch davon bedeckt waren. Die von der Cylindergestalt der Gläser herrührenden Brennnlinien verschwanden hiedurch gänzlich und es blieben nur schwache Spuren solcher Linien übrig, welche von den Böden der seitwärts gekehrten Gläser abhängig waren.

Die Prüfung des Chlorwassers nahm jetzt Wittwer gleich nach der Insolation vor.

Aus einer Reihe von sorgfältig ausgeführten Versuchen leitete Wittwer für die Bestimmung der Lichtintensität die empirische Formel:

$$J = \log \frac{S}{s} e^{v \lambda (S+s)}$$

ab, in welcher  $V$  eine Constante,  $\lambda$  den Durchmesser des Glases und  $S$  und  $s$  analog wie in der an anderer Stelle angeführten Formel, die Stärke des Chlorwassers vor und nach der Insolation bedeutet.

Ein Vergleich der neueren Versuche mit seinen älteren (1855) ergab, dass die älteren Versuche, welche nach Wittwer's Angabe auf  $1\frac{2}{3}\%$  genau waren, durch eine diese Grösse nicht übersteigende Correction, in Uebereinstimmung mit der neueren Formel gebracht werden konnten, ein Beweis also, dass seine älteren Versuche die angegebene Fehlergrenze nicht beträchtlich überschritten.

Schliesslich gab Wittwer zu, dass seine frühere Annahme, dass zwei Chlorwässer von verschiedener Stärke bei gleicher Insolation sich um gleich viele Procente ändern, zwar nicht genau, dass aber die nöthige Correction nicht sehr bedeutend wäre.

<sup>1)</sup> Poggendorff's Ann. f. Phys. u. Chem. Bd. 105, pag. 266.



Im Jahre 1865 machte Wittwer<sup>1)</sup> neue Mittheilungen über die Einwirkung des Lichtes auf Chlorwasser. Den Gegenstand seiner Untersuchungen bildete die Beantwortung der Frage, ob die Rückwirkung der während der Insolation des Chlorwassers gebildeten Salzsäure auf die weitere Chlorwasserzersetzung wirklich so bedeutend sei und einem ganz unbekannten Gesetze gehorche, wie Bunsen und Roscoe es behauptet hatten.

Er setzte zu diesem Behufe drei mit demselben Chlorwasser gefüllte Glasröhren dem Sonnenlichte aus, u. zw. eine 2 Stunden lang, die anderen je 1 Stunde lang, wobei er die Bestrahlung der einen dann beginnen liess, wenn die der anderen aufhörte.

Er berechnete dann nach seiner Methode die chemische Lichtintensität für die ganze Dauer der Insolation aus den Aenderungen, die mit dem Chlorwasser vor sich gegangen waren, welches die ganze Zeit belichtet wurde, und ferner nahm er die Summe der chemischen Lichtintensitäten, die sich nach den Aenderungen berechneten, welche das Chlorwasser in den zwei, kürzere Zeit exponirten Röhren erlitt. Die chemische Lichtintensität, welche auf diese beiden Arten gefunden wurde, wich um 3.78 % von dem Mittelwerthe der beiden Resultate ab.

Aus seinen Versuchen glaubte Wittwer ableiten zu dürfen, dass die Aenderung, welche Chlorwasser im Lichte erleidet, d. h. die Menge des verschwindenden Chlors dem Producte aus der Stärke des Chlorwassers und der Stärke des Lichtes proportional sei, dass aber noch Nebenwirkungen, wie z. B. die Absorption des Lichtes durch die einzelnen Schichten des Chlorwassers sich geltend machen. Da die Aufstellung einer genauen Theorie des Vorganges Schwierigkeiten bot, hielt es Wittwer am zweckmässigsten, die aus seinen Versuchen abgeleitete empirische Formel:

$$J = 100 \left( \frac{d}{8} \right)^{3/4} \log \frac{S}{s} e^{0.1061 (\delta + s)}$$

zu berühren, in welcher  $d$  der Röhrendurchmesser in Pariser Linien ist und die anderen Grössen dieselbe Bedeutung wie in seinen früheren Formeln haben.

Wittwer glaubte endlich, aus der durch die Insolation bewirkten Chlorwasserzersetzung die Wärme-Aequivalente des Lichtes berechnen zu können<sup>2)</sup>.

J. C. Draper in New-York<sup>3)</sup> (1857) benützte die schon von Döbereiner erkannte Eigenschaft des sauren oxalsauren Eisenoxydes, sich im Lichte zu Oxydul zu reduciren, wobei Kohlensäure frei wird und oxalsaures Eisenoxydul als citronengelbes Pulver niedergeschlagen wird, zur Construction eines Photometers. Er fand, dass die Lösung

<sup>1)</sup> Eder: „Handbuch der Photographie“ pag. 159. — Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. Bd. 4, pag. 63. — Jahrb. d. Chem. 1865, pag. 94.

<sup>2)</sup> Nach Favre und Silbermann entwickelt 1 g Wasserstoff bei seiner Verbindung mit Sauerstoff 34.462 Wärme-Einheiten, bei seiner Verbindung mit Chlor 23.783; gehen in Folge der Lichtwirkung 1 g Wasserstoff von dem Sauerstoffe des Wassers zum Chlor über, so müsste die dabei thätig gewesene Lichtmenge ein Aequivalent für  $(34.462 - 23.783) = 10.679$  Wärme-Einheiten sein.

<sup>3)</sup> Journ. of the Phot. Soc. 1857, pag. 34. — Phot. News 1858, p. 175. — Lumière 1757, pag. 206.



von oxalsaurem Eisenoxyd besonders für den indigofarbigen und violetten Theil des Spectrums empfindlich ist und diese Strahlen auch absorbirt, indem das Licht, welches bereits einen Theil der Lösung passirt hat, auf einen anderen Theil nicht mehr einwirkt. Als Massstab für die Lichtintensität diente Draper entweder die Menge der entwickelten Kohlensäure oder die Menge des beim Versetzen der Lösung mit Goldchlorid entstehenden Niederschlages von metallischem Gold, welches der gebildeten Menge Eisenoxydul proportional war.

C. J. Burnett<sup>1)</sup> beschrieb schon im Jahre 1855 in allgemeinen Zügen eine Methode, die chemische Lichtintensität durch Gasentwicklung aus lichtempfindlichen Lösungen zu bestimmen. Als solche empfahl er:

Fig. 85.

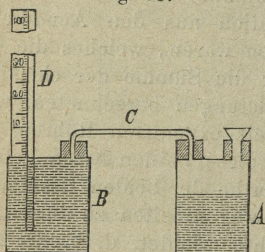


Fig. 87.

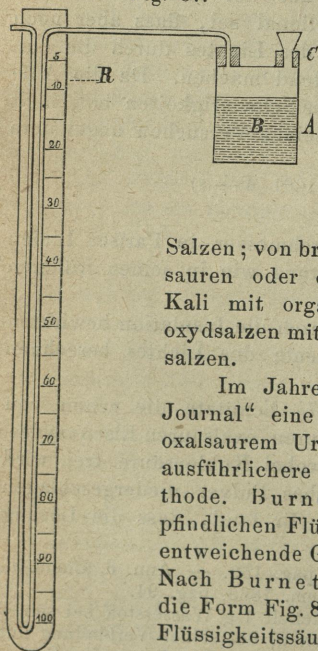
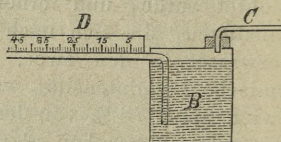


Fig. 86.



Auflösungen von Eisen- und Uranoxyd, von saurem Ammoniumoxalat, von oxalsaurem Eisenoxydnatron und von saurem oxalsaurem Uranoxyd. Er versuchte auch Mischungen von Urannitrat und Eisenalaun mit Oxalsäure oder sauren oxalsauren Salzen, von Chromsäure oder sauren chromsauren Salzen mit Oxalsäure oder deren (sauren oder neutralen)

Salzen; von braunem Manganoxyd mit weinsauren, citronensauren oder oxalsauren Salzen; von übermangansaurem Kali mit organischen Säuren, und endlich von Eisenoxysalzen mit organischen Säuren oder neutralen Chromatsalzen.

Im Jahre 1858<sup>2)</sup> gab er im „Liverpool photogr. Journal“ eine kurze Beschreibung eines Photometers mit oxalsaurem Uranoxyd, und später im Jahre 1860 eine ausführlichere Beschreibung seiner photochemischen Methode. Burnett benützte nicht die Anzeigen der empfindlichen Flüssigkeit selbst, sondern er liess durch das entweichende Gas eine Oel- oder Quecksilbersäule heben<sup>3)</sup>. Nach Burnett's Angaben konnte der Apparat entweder die Form Fig. 85 haben, wo das aus A entweichende Gas die Flüssigkeitssäule in D vertical hebt oder, um den Druck der Flüssigkeit zu beseitigen, die Form Fig. 86, wo die Anzeigeröhre horizontal liegt, oder endlich auch die Form Fig. 87 haben.

<sup>1)</sup> Journ. of the Phot. Soc. 1860, pag. 8. Philosoph. Mag. Bd. 20, p. 50.

<sup>2)</sup> Phot. Journ. Bd. 7, pag. 8.

<sup>3)</sup> Eder: „Handbuch der Phot.“ pag. 164.



Burnett dachte auch daran, die Anzeigeflüssigkeit durch einen in einer Röhre leicht beweglichen Stempel, welcher etwas Oel über sich hat, zu ersetzen.

Fowler<sup>1)</sup> (1858) brachte als lichtempfindliche Photometerlösung eine Mischung von Ammonium-Oxalat und Quecksilberchlorid in Vorschlag. Er hatte nämlich im IX. Band von Gmelin's „Handbuch der Chemie“ die Beobachtung verzeichnet gefunden, dass eine Mischung von Ammonium-Oxalat mit einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid im Lichte unter Bildung von Chlorammonium, Calomel und Kohlensäure zersetzt wird.

Fowler constatirte im Laufe seiner Untersuchungen:

1. Dass die lichtempfindliche Mischung im Dunkeln unbegrenzt haltbar sei;
2. dass, wenn dieselbe dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, der Calomelniederschlag sich nach 10—15 Secunden zu bilden beginnt;
3. dass die Menge des Niederschlages der Lichtwirkung proportional sei<sup>2)</sup>).
4. dass diese Veränderung der lichtempfindlichen Mischung, sobald letztere in's Dunkle gebracht wird, augenblicklich aufhört.

Fowler glaubte daher in der Lichtempfindlichkeit der oben angegebenen Mischung ein sicheres Mittel zur Messung der chemischen Intensität des Lichtes gefunden zu haben. Er schlug vor, den gebildeten Niederschlag entweder zu sammeln, zu trocknen und abzuwägen, oder aber die in graduirten Röhren der Lichtwirkung ausgesetzt gewesene Mischung durch eine bestimmte Zeit im Dunkeln absetzen zu lassen und dann die Höhe des Niederschlages abzulesen. Dr. Eder<sup>3)</sup> hält Fowler's photometrische Methode für unbrauchbar, weil die Correctionen für wechselnde Temperatur und Concentration fehlen.

H. N. Draper<sup>4)</sup> (1859) benützte zu seinen photometrischen Untersuchungen das schon von J. C. Draper (siehe diesen) angewendete saure Ferridoxalat, wobei er zur Vermeidung des Trübwerdens der Lösung während des Belichtens derselben etwas Eisenchlorid zusetzte. Die Lösung<sup>5)</sup> setzte er in einem Glasgefäss, dessen Wände mit Freilassung von einer 1 □“ grossen Fläche geschwärzt waren, dem Lichte aus, liess die sich bildende Kohlensäure durch eine kleine Oeffnung entweichen und bestimmte die Grösse der Lichtwirkung aus

<sup>1)</sup> Journ. of Phot. Soc. 1858, pag. 67. — Phot. News 1858, pag. 63. — The Liverpool and Manchester Phot. Journ. 1858 (October). — Bull. de la Soc. Franç. de Phot. 1859, pag. 50.

<sup>2)</sup> Fowler exponirte gleichzeitig drei mit der empfindlichen Mischung gefüllte Glasröhren dem Lichte, und zwar die erste 10 Minuten, die zweite 20 Minuten, die dritte 30 Minuten, und fand, dass die Menge des Niederschlages in der dritten Röhre dreimal, in der zweiten Röhre zweimal so gross war als in der ersten.

<sup>3)</sup> Eder: „Handbuch der Photographie“ pag. 169.

<sup>4)</sup> Bull. de la Soc. Franç. 1859, pag. 291. — The American Journ. of Phot., Juli 1859. — Phot. News 1874, pag. 130. — Phot. Journal 1859, pag. 37. — Eder's „Handb. d. Phot.“, pag. 168.

<sup>5)</sup> Er sättigte eine Lösung von 189 Th. krystallisirter Oxalsäure mit Eisenoxyd und verdünnte dann mit Wasser auf 2000 Th.



der Differenz der Gewichte der Lösung vor und nach der *Insolation*. Die in der Lösung absorbirt bleibende Kohlensäure, welche das *Resultat* wesentlich beeinflusst hätte, beseitigte er durch Hindurchleiten 'von Wasserstoff während einer halben Stunde, auch ersetzte er das eventuell verdunstete Wasser.

Niepee de St. Victor und L. Corvisart<sup>1)</sup> (1859) fanden, dass eine verdünnte Oxalsäure-Lösung bei Gegenwart von Urannitrat sich im Dunkeln auch dann nicht änderte, wenn sie durch 210 Stunden bei einer Temperatur von 100° erwärmt wurde, dass hingegen dem Lichte ausgesetzt, augenblicklich eine mit Kohlensäure Entwicklung verbundene Zersetzung begann. Sie benützten obige Mischung zu photochemischen Untersuchungen und bedienten sich hiebei eines kleinen Apparates, bestehend aus einem Glasgefäße (s. Figur 88) für die Lösung und einem in den Stoppel gesteckten, bis nahe an den Gefäßboden reichenden Glasrohr. Das freiwerdende Gas drückte die Lösung in die Röhre und aus der Höhe der ersteren konnte auf die chemische Intensität des Lichtes während der Beobachtung ein Schluss gezogen werden.

Woods<sup>2)</sup> (1860) construirte ein Photometer, ähnlich jenem von Niepee, benützte aber statt der Uranlösung eine solche von Ferridoxalat. Die Fig. 89 zeigt die Einrichtung von Woods' Photometer; ausser der Steigeröhre *B* ist derselbe auch mit einem Thermometer und einem beliebig zu öffnenden Austrittsrohr *D* versehen.

Die lichtempfindliche Flüssigkeit stellte Woods durch Oxydiren von 1043 Th. Eisenvitriol mit Salpetersäure (140 Th.) und Schwefelsäure (180 Th.), Fällen von Eisenoxyd mit Ammoniak und Auflösen des gewaschenen Niederschlages in 720 Th. Oxalsäure und 9600 Th. Wasser her. Dies gab eine Lösung von Ferridoxalat von ungefähr 7 %.

Fig. 88.

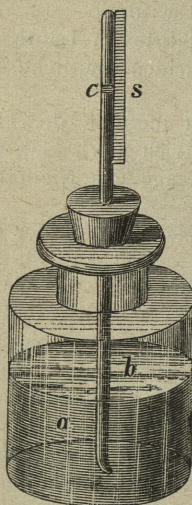
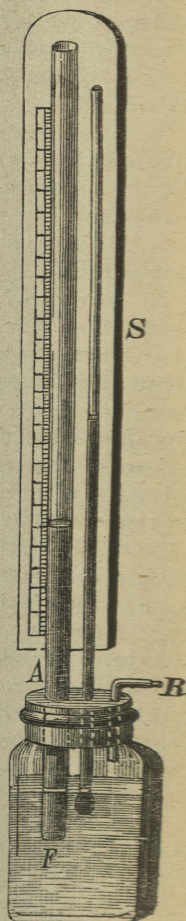


Fig. 89.



<sup>1)</sup> Marchand: „Etude sur la force chimique contenue dans la lumière du soleil“, pag. 14. — Dr. Eder: „Handbuch der Phot.“, pag. 163.

<sup>2)</sup> Journal of Phot. Soc. Bd. VI. pag. 135. — Phot. Corresp. 1879, pag. 278. — Eder: „Handbuch d. Phot.“, pag. 163.



Woods erkannte die Schwierigkeiten, welche mit dieser Methode verbunden sind, indem einerseits im Dunkeln die von der Lösung absorbirte Kohlensäure wieder abgegeben und hiedurch auch ohne Lichtwirkung ein Steigen der Lösung in der Röhre verursacht wird und andererseits die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf den Gang des Instrumentes ausübt, indem z. B. Wärme eine Ausdehnung der Lösung bewirkt, die aufgenommene Kohlensäure aus der Lösung treibt und endlich die Lösung überhaupt empfindlicher zu machen scheint.

Woods gab aber für die Aenderungen in der Temperatur und in der Concentration der Photometer-Lösung keine Corrections-Tabellen an; daher können die mit seinem Photometer erhaltenen Resultate auf keine besondere Genauigkeit Anspruch machen.

Lipowitz<sup>1)</sup> verwendete zu einem Photometer, wie Woods, eine Lösung von Ferridoxalat; die Fig. 90 und 91 zeigen die Einrichtung desselben. In der mit  $a'$  bezeichneten Flasche befindet sich eine Lösung von saurem Ferridoxalat in Wasser von 1.08 bis 1.1 specifischem Gewicht<sup>2)</sup>; die andere Flasche ( $a$ ) enthält eine vom Licht nicht zersetzbare Flüssigkeit von gleicher Farbenintensität und Durchscheinungsvermögen<sup>3)</sup>. In jeder Flasche befindet sich seitwärts am Boden eine Oeffnung, in welcher eine der heberförmig gebogenen, an beiden Enden offenen Glasröhren  $b, b'$  mit einem Kork eingepasst ist. Die kürzeren Schenkel dieser Röhren stehen frei über je einem in  $\frac{1}{11}$  cm eingetheilten Cylinder  $d$ . Beide Flaschen sind auf einem Brettchen  $e$  in Messinghaltern  $ff$  festgestellt, so dass sie, wenn das Brettchen mittelst der Schraube auf dem Messingfuss  $g$  nach der inneren Seite geneigt wird, nicht herabfallen können.

Der Apparat erhält stets die Stellung, dass die Lichtstrahlen auf die geraden Flächen der Flaschen, bei den täglichen Beobachtungen unter dem Winkel auffallen, welchen für jeden Ort die Strahlen beim niedrigsten Stande der Sonne haben. Durch die in Fig. 91 dargestellte

Fig. 90.

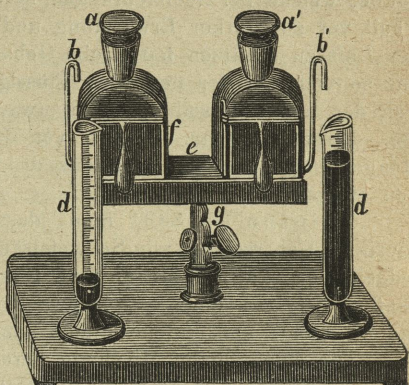
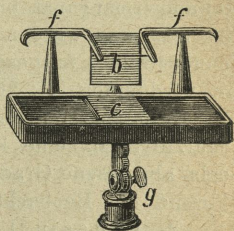


Fig. 91.



<sup>1)</sup> Eder: „Handb. d. Phot.“, pag. 164.

<sup>2)</sup> Zwischen diesen Grenzen der Concentration beobachtete Lipowitz keine wesentliche geringere oder grössere Zersetzung der Lösung bei Beleuchtung von gleicher Intensität. Es ist nur nothwendig, vor Beginn der Beobachtung diese Flasche dem Lichte so lange auszusetzen, bis die in derselben enthaltene Flüssigkeit mit der durch die Zersetzung entstehenden Kohlensäure gesättigt ist.

<sup>3)</sup> Z. B. irgend eine Eisenoxydösung.



Vorrichtung wird dies leicht erreicht. Zwischen den inneren Armen der Flaschenhalter  $ff'$  ist horizontal ein Faden  $b$  eingespannt, welcher seinen Schatten auf den markirten Strich der kleinen Rückwand werfen muss, wenn der Apparat in der verlangten Stellung sich befinden soll. Auf jeder Flasche befindet sich eine kleine, weiss überzogene Pappendeckelhaut, welche bei Beobachtungen in der Sonne etwa den vierten oberen Theil vor zu starker Erwärmung und dadurch erfolgender Ausdehnung der Luft zu schützen hat. Beim Gebrauche wird in den Cylinder links nur so viel von der neutralen Flüssigkeit der Flasche  $a$  abtropfen, als sich der Inhalt derselben durch etwaige starke Erwärmung ausgedehnt hat. Dieses Quantum ist stets von der aus der Flasche  $a'$  geflossenen Menge abzuziehen. Die Differenz des Inhalts beider Cylinder gibt somit den eigentlichen Lichteffect an.

Phipson<sup>1)</sup> (1863) fand, dass eine Auflösung von Molybdänsäure im Ueberschuss von Schwefelsäure im Dunkeln farblos, im Lichte jedoch blaugrün wird<sup>2)</sup>; er fand ferner, dass hiebei die Wärme ohne Einfluss ist und dass eine schwache Lösung von Kaliumpermanganat die im Lichte entstandene Blaufärbung zu zerstören vermag.

Die empfindliche Mischung bereitete er sich durch Auflösen von 10 g molybdänsaurem Ammoniak im Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure, welcher Lösung er Zink bis zur Schwarzblaufärbung und dann Kaliumpermanganat bis zur vollständigen Entfärbung zusetzte. 20 ccm dieser Lösung wurden täglich 1 Stunde (von 11—12 Uhr) den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt und die eingetretene Reduction durch Titrirung mit verdünnter (1 : 200) und mit Schwefelsäure angesauerter Lösung von Kaliumpermanganat oder Kaliumbichromat bestimmt. Phipson benützte hiezu eine Pipette mit 100gradiger Eintheilung; der an der Scala abgelesene Grad repräsentirte den relativen chemischen Actinismus während der Beobachtungszeit

Z. Roussin<sup>3)</sup> wendete zur Bestimmung der chemischen Wirkungen der Sonnenstrahlen eine Lösung von 2 Th. Nitroprussidnatrium, 2 Th. trockenem Eisenchlorid und 10 Th. Wasser, welche im Vorrathe in einer schwarzen Flasche aufbewahrt wurde. Roussin fand, dass sich die Lösung im Dunkeln auch bei 100° C. nicht veränderte, während bei Einwirkung des Sonnenlichtes Berlinerblau sich ausschied und zwar in einer der bestrahlten Fläche und der herrschenden chemischen Lichtintensität proportionalen Menge. Zur Bestimmung der letzteren wendete Roussin drei Methoden an:

1. Er insolirte die Lösung in einem Gefässe von bestimmtem Volumen durch eine bestimmte Zeit hindurch, filtrirte sie dann im Dunkeln durch einen bei 100° C. getrockneten Filter, wusch den Niederschlag und wog ihn nach dem Trocknen ab<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Phot. Archiv 1863, pag. 218.

<sup>2)</sup> Während der Insolirung verliert die Molybdänsäure ein Atom Sauerstoff, welches im Dunkeln wieder aufgenommen wird.

<sup>3)</sup> Phot. Archiv 1865, pag. 342. — Marchand: „Etude sur la force chimique etc.“, pag. 15. — Repertoire de chimie, appliquée par Ch. Barreswill 1863, pag. 478.

<sup>4)</sup> Nach den Beobachtungen Eder's bedeckt sich die Flasche mit der Photometerlösung bald an den Wänden mit dem blauen Niederschlag, welcher



2. Er tränkte 15 □ ccm grosse Streifen von bei 100° C. getrocknetem und dann abgewogenem Filtrirpapier mit der lichtempfindlichen Lösung, trocknete sie und setzte sie dann durch eine bestimmte Zeit hindurch dem Lichte aus. Nach der Insolation wurden dieselben gewaschen und nach dem bei 100° C. erfolgten Trocknen wieder gewogen. Die Gewichtszunahme entsprach der im Lichte entstandenen Menge von Berlinerblau.

3. Er bestimmte bei 150° C. das specifische Gewicht der Lösung, insolirte dieselbe in einer geschlossenen Proberöhre, und nachdem sich im Dunkeln das Berlinerblau abgesetzt hatte, bestimmte er neuerdings bei 15° das specifische Gewicht. Die Abnahme des specifischen Gewichtes war dem ausgeschiedenen Berlinerblau proportional.

Ueber die mittelst seiner Methode erhaltenen Resultate hat Roussin keine Angaben publicirt<sup>1)</sup>.

Carey Lea (1867) wendete zu photochemischen Massbestimmungen eine Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd-Kali in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser an; zur Beurtheilung der chemischen Lichtintensität diente ihm, wie Draper und Woods, die im Lichte ausgeschiedene Kohlensäure.

E. Becquerel<sup>2)</sup> (1868) benützte zu seinem Photometer die Lösung von 6.5 g Quecksilberchlorid und 12.5 g Oxalsäure in 100 ccm Wasser, welche Flüssigkeit bezüglich ihrer Mischungsverhältnisse nur eine Modification jener war, welche Planche<sup>3)</sup> schon im Jahre 1815 auf ihr Verhalten im Lichte näher studirt hatte. Letzterer hatte gefunden, dass die Mischung im Finstern unverändert blieb, dem Lichte ausgesetzt jedoch unter Entwicklung von Kohlensäure sich bald trübte und nach und nach einen Niederschlag von Quecksilberchlorür absetzte.

Aus der Menge des letzteren wollte Becquerel einen Schluss auf die Stärke der chemischen Lichtintensität während der Beobachtungszeit ziehen, und glaubte die Resultate einer und derselben Versuchsreihe durch die Formel:

$$P = C \left( 1 - \frac{1}{e^{at}} \right)$$

ausdrücken zu können, wobei  $P$  das Gewicht des ausgeschiedenen Quecksilberchlorürs,  $t$  die Belichtungszeit,  $C$  eine Constante, welche

den Zutritt des Lichtes hemmt und hiedurch zu Unregelmässigkeiten Veranlassung gibt. Wäre dies nicht der Fall, so könnten auch gemischte Lösungen von dem Ferridcyankalium und Eisenoxydsalzen (z. B. Eisenaalaun) bei Luftabschluss photometrische Verwendung finden.

<sup>1)</sup> Roussin's Versuche wurden in neuerer Zeit (1871) auch von A. Vogel wiederholt; derselbe fand, dass in der Nitroprussid-Eisenlösung nach 48stündiger Belichtung durch eine hellbrennende Petroleumlampe wohl eine Farbenveränderung stattfand, sich aber kein Niederschlag bildete; bei Magnesiumlicht hingegen entstand dieser Niederschlag in ziemlich kurzer Zeit. Nachdem chemische Agentien, wie z. B. Ferrocyankalium dieselbe Wirkung ausüben wie das Licht, so hielt es A. Vogel für möglich, die Lichtwirkung auf directe chemische Wirkung zu übertragen; so beispielsweise könnte die Einheit der Lichtwirkung gleich der Wirkung von 1 g Ferrocyankalium oder eines Aequivalentes dieses Reagens gesetzt werden.

<sup>2)</sup> E. Becquerel: „La lumière“ B. II, pag. 65.

<sup>3)</sup> Nach Marchand „Etude sur la force chimique etc.“, pag. 23, verwendete Planche gleiche Volumnen von gesättigter Sublimatlösung und gesättigter Ammoniumoxalat-Lösung.



das Gesamtgewicht des Quecksilberchlorürs, welches nach einer sehr langen Zeit gefällt werden konnte,  $e$  und  $a$  constante Coefficienten bedeutete. Diese Formel ist jedoch vollständig unbrauchbar, indem Becquerel den Werth der Constanten anzugeben vergessen hat und  $t$  eine von den Tages- und Jahreszeiten veränderliche Grösse ist.

Becquerel wollte entgegen den Angaben von Planche bei seinen Experimenten keine Kohlensäure-Entwicklung bemerkt haben<sup>1)</sup>; Marchand, welcher die Experimente Becquerel's wiederholte, constatirte jedoch die Bildung einer leicht wahrnehmbaren Menge von Kohlensäure<sup>2)</sup> und fand ferner, dass die grösste Menge des gebildeten Quecksilberchlorür-Niederschlages kaum die Hälfte jener betrug, welche nach dem Gehalt der Lösung an Quecksilberchlorid zu erwarten gewesen wäre. Der Grund der letzteren Erscheinung ist nach Marchand in dem Milchigwerden der Lösung (in Folge der Bildung von Quecksilberchlorür) während der Belichtung zu suchen; die trübe Lösung verhindert das Eindringen der Lichtstrahlen und können daher diese ihre Wirkung nur auf die äussersten, dem Lichte ausgesetzten Schichten der Flüssigkeit ausüben.

Marchand's<sup>1)</sup> (1869) photometrische Methode war eine Modification jener Draper's und gründete sich wie diese auf die Veränderungen, welche durch die Wirkungen des Lichtes auf eine Lösung von Ferridoxalat hervorgebracht werden. Marchand verwendete als Photometerflüssigkeit eine wässrige Lösung von Oxalsäure und Eisenchlorid von solcher Zusammensetzung, dass in jedem Augenblicke die beiden Substanzen genau im Verhältniss von 1 Aequivalent der einen zu einem Aequivalent der anderen Substanz in der Lösung vorhanden waren.

Bei Erfüllung dieser Bedingung bleiben alle nicht gasförmigen Reactionsproducte bei der Belichtung in Lösung; bei Ueberschuss an Oxalsäure hingegen würde sich unlösliches Ferro-Oxalat bilden, welches eine Trübung der Photometerflüssigkeit, mithin Störungen im Gange des Instrumentes verursachen würde. Nach Marchand's Beobachtungen verändert sich seine Photometerflüssigkeit im Dunkeln nicht und auch dann nicht, wenn sie bis zur Siedhitze erwärmt wird; auch kann dieselbe ziemliche Kälte, ohne zu gefrieren, ertragen; bei  $-8^{\circ}$  bleibt die Mischung noch flüssig und gestattet das Aufsteigen von Kohlensäure.

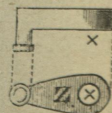
Der Apparat, welchen Marchand zu seinen photometrischen Bestimmungen verwendete, und den er Photantitupimeter<sup>2)</sup> nannte, bestand aus einer flachen Glasflasche  $A$  von 90—100 ccm Inhalt (Fig. 93) für die empfindliche Lösung, welche, mit Ausnahme einer runden Stelle bei  $X$ , von 5—10 □cm Flächeninhalt, mit einem lichtdichten schwarzen Firniss überzogen war<sup>3)</sup>. Eine mehrfach gebogene und aussen ge-

<sup>1)</sup> Marchand: „Etude sur la force chimique contenue dans la lumière du soleil“. — Paris, Gauthier-Villars. — Radau: „Les radiations chimiques du soleil“, p. 58. — Eder: „Handbuch der Photographie“ pag. 165.

<sup>2)</sup> Von  $\alpha\nu\tau\iota\omicron\mu\eta$  = Reactionsbewegung.

<sup>3)</sup> Statt der Form  $A$  gab Marchand seinen Photometerflaschen auch die Form  $Z$  (Fig. 92); letztere hielt er sogar für vortheilhafter, da sie eine einfachere Verbindung mit dem Rohre  $BB$  gestattet.

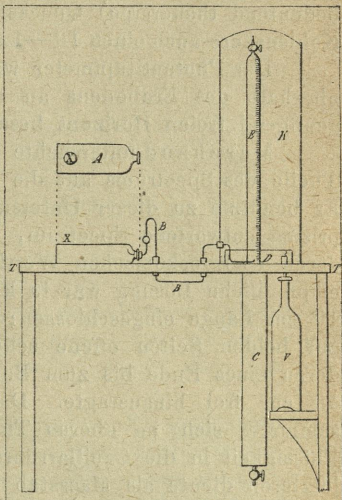
Fig. 92.





schwärzte Röhre *BB* vermittelte die Verbindung zwischen der Flasche *A* und der graduirten Röhre *E*. Das in die Flasche reichende Ende der Röhre war so nach aufwärts gebogen, dass es die Oberfläche der Flüssigkeit überragte; die Kugel an der Röhre diente dazu, allenfalls bei der Gasentwicklung mitgerissene Theile der Lösung aufzuhalten. Die mit dickflüssigem Glycerin ( $28^{\circ}$ — $30^{\circ}$  B.) gefüllte graduirte Röhre *E* hatte oben einen Hahn, um nach jeder Beobachtung die angesammelte Kohlensäure entweichen zu lassen; ihr unteres Ende tauchte in die auch mit Glycerin gefüllte Wanne *D*. Diese verlängerte sich nach unten in einen Cylinder *C*, in welchem die Röhre *E* behufs Füllung mit Glycerin getaucht wurde und hatte seitwärts ein Rohr *t*, durch welches das durch die Kohlensäure aus der Röhre *E* vertriebene Glycerin in die Flasche *V* abfließen konnte. Hiedurch wurde die Glycerinschicht in der Wanne *D* immer auf gleichem Niveau erhalten. Der Kasten *K* schützte die Röhre *E* und die pneumatische Wanne *D* vor atmosphärischen Einflüssen.

Fig 93.



Der Gang des Apparates ist nun folgender: Unter Einwirkung des Lichtes auf die in der Flasche *A* befindliche Lösung reducirt sich das Eisenchlorid unter Bildung von Salzsäure zu Chlorür und die Oxalsäure verbrennt zu Kohlensäure, welche durch das Rohr *BB* in die Röhre *E* gelangt; das verdrängte Glycerin vertheilt sich in die pneumatische Wanne und der Ueberschuss fließt durch das Rohr *t* in das Gefäß *V* ab. Die Flasche *A* enthielt 30 ccm der empfindlichen Mischung von folgender Zusammensetzung:

Eisenchloridlösung von  $24^{\circ}$  B. ( $d = 1.200$ ) mit Kohlensäure gesättigt 10 ccm;

Oxalsäure Lösung (1 : 20) mit Kohlensäure gesättigt 20 ccm;

mit Kohlensäure gesättigtes Wasser so viel, um die Flasche zu füllen.

Dieses Verhältniss fand Marchand als das Beste; eine unverdünnte Mischung von 1 Vol. des Eisenchlorid mit 2 Vol. der Oxalsäure-Lösung ohne Kohlensäure fand er anfangs wohl lichtempfindlicher, aber die Empfindlichkeit nahm rasch ab und der Gang der Reaction war nicht regelmässig, bevor nicht  $\frac{2}{3}$  des Eisenchlorids reducirt waren. Bei der normalen Lösung verläuft die Reaction regelmässig, wenn nicht mehr als 260 ccm Gas entwichen sind. Die Flüssigkeit kann 340 ccm Gas entwickeln, dann nimmt die Zersetzung im Lichte stark ab und die Kohlensäure-Entwicklung ist nicht mehr der Lichtwirkung proportional.

Die Sättigung der Lösungen mit Kohlensäure fand Marchand für nothwendig, damit der Apparat seine Thätigkeit in dem Momente



anzeige, als die Lichtwirkung beginnt; im entgegengesetzten Falle würde die Anfangs gebildete Kohlensäure von der Lösung selbst absorbiert, daher die Ablebung an der graduirten Röhre unrichtig sein.

Marchand fing die Kohlensäure über Glycerin aus dem Grunde auf, weil letztere Flüssigkeit die Kohlensäure fast gar nicht absorbiert<sup>1)</sup> und ihr specifisches Gewicht 10—12mal geringer als jenes des (überdies bedeutend theuereren) Quecksilbers ist, daher sie dem Durchgange der Kohlensäure auch einen 10—12mal geringeren Widerstand entgegenstellt.

Der Photantitupimeter war während der Beobachtungen circa 6 m oberhalb des Erdbodens an einem Platze aufgestellt, welcher einen genügend freien Horizont besass.

Marchand untersuchte zunächst die Wirkung der verschiedenen Theile des Spectrums auf die Mischung von Eisenchlorid und Oxalsäure. Er benützte zu dieser Untersuchung das von einem weissen Flintglasprisma entworfene Spectrum, sowie auch verschieden gefärbte Gläser, deren spektroskopischen Werth er vorher bestimmt hatte. Die lichtempfindliche Lösung war in kleinen Glasröhren von 6 mm Weite und 10 cm Länge eingeschlossen; in jeder der letzteren war eine zweite, auf beiden Seiten offene sehr lange Röhre (Capillarröhre) befestigt, deren eines Ende bis zum Boden reichte, während das andere 20 bis 40 cm frei hinausragte. Das durch Lichteinwirkung erzeugte Gas sammelte sich im oberen Theile der äusseren Röhre und trieb die Flüssigkeit in die Capillarröhre; die Höhe der Flüssigkeitssäule in der letzteren diente als Massstab für die chemische Wirkung der farbigen Lichtstrahlen. Die folgende Tafel gibt die Mittelwerthe von fünf Beobachtungen, welche Marchand um 12 $\frac{1}{2}$  und 1 $\frac{1}{2}$  Uhr am 30. Juli, 12., 17. und 19. August 1872 machte.

Tabelle XXIX.

Röhren- Nummer	Theil des Spectrums	Höhe der Säule in mm	Röhren- Nummer	Theil des Spectrums	Höhe der Säule in mm
1	roth	2·6	11	violett	75·9
2	"	3·1	12	"	31·2
3	roth-orange	4·2	13	ultra-violett	18·2
4	orange	5·7	14	"	8·8
5	gelb	43·1	15	"	8·3
6	grün	134·1	16	"	6·2
7	blau	278·0	17	"	5·2
8	"	337·8	18	"	2·0
9	indigo	370·0	19	"	2·0
10	violett	214·1	20	"	1·4

Die Figur 94 enthält die graphische Darstellung der obigen Werthe.

<sup>1)</sup> 276·4 ccm Kohlensäure über Glycerin aufbewahrt, zeigte nach 460 Tagen ein Volumen von 255·8 ccm; der Verlust nach Verlauf jener Zeit betrug daher nur 7·5 % des ursprünglichen Volumens.



Die Curve zeigt ihr Maximum im blauen Theile des Spectrums und hauptsächlich in der Nähe des indigo gefärbten Theiles, also zwischen *F* und *G*, näher der Linie *G*.

*Marchand* untersuchte auch, welche farbige Strahlen von seiner lichtempfindlichen Mischung sowohl, als von den einzelnen Lösungen, aus welchen sie zusammengesetzt ist, durchgelassen werden; er erhielt hiebei folgende Resultate:

1. Die Lösung von Oxalsäure liess alle farbigen Strahlen durch.

2. Die Lösung von Eisenchlorid liess nur die rothen, orangefarbenen, gelben, grünen und sehr wenig blaue Strahlen durch.

3. Das Gemisch beider, in den oben angegebenen Verhältnissen, nur die rothen, orangefarbenen, gelben und grünen; von den blauen nicht die geringste Spur; die orangefarbenen selbst waren aber nur wenig wahrnehmbar.

*Marchand* machte ferner mit seinem Photantitupimeter in Fécamp durch mehrere Jahre hindurch (1869—1873) eine Reihe von Beobachtungen, aus denen er die chemischen Wirkungen des Lichtes für jeden Tag des Jahres, sowie Decaden-, Monats- und Jahresmittelwerthe ableitete. Die durch das Licht hervorgebrachten Effecte wurden hiebei immer in Cubikcentimeter Kohlensäure (bezogen auf 0° C. und 0.760 m Druck), welche auf 1 Quadratcentimeter wirksamer Oberfläche des Photantitupimeters in der angenommenen Zeiteinheit entwickelt werden, ausgedrückt<sup>1)</sup>.

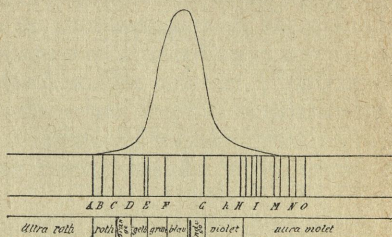
Die vier Diagramme (Fig. 95) enthalten als Beispiel die graphische Darstellung:

1. der Decadenmittel aus den gemachten täglichen Beobachtungen in der Zeit vom 31. December 1868 bis 31. December 1872 (die untere voll ausgezogene gebrochene Linie);

2. die für dieselben Zeitperioden nach der jeweiligen Bewölkung des Himmels theoretisch berechneten Werthe (punktirte gebrochene Linie) abgeleitet aus dem bei völlig wolkenlosen Himmel möglichen Maximalwerthe;

3. die Maximalwerthe der chemischen Lichtwirkung während derselben Zeitperioden, welche bei völlig reinem wolkenlosen Himmel stattgefunden haben würden (voll ausgezogene Curven);

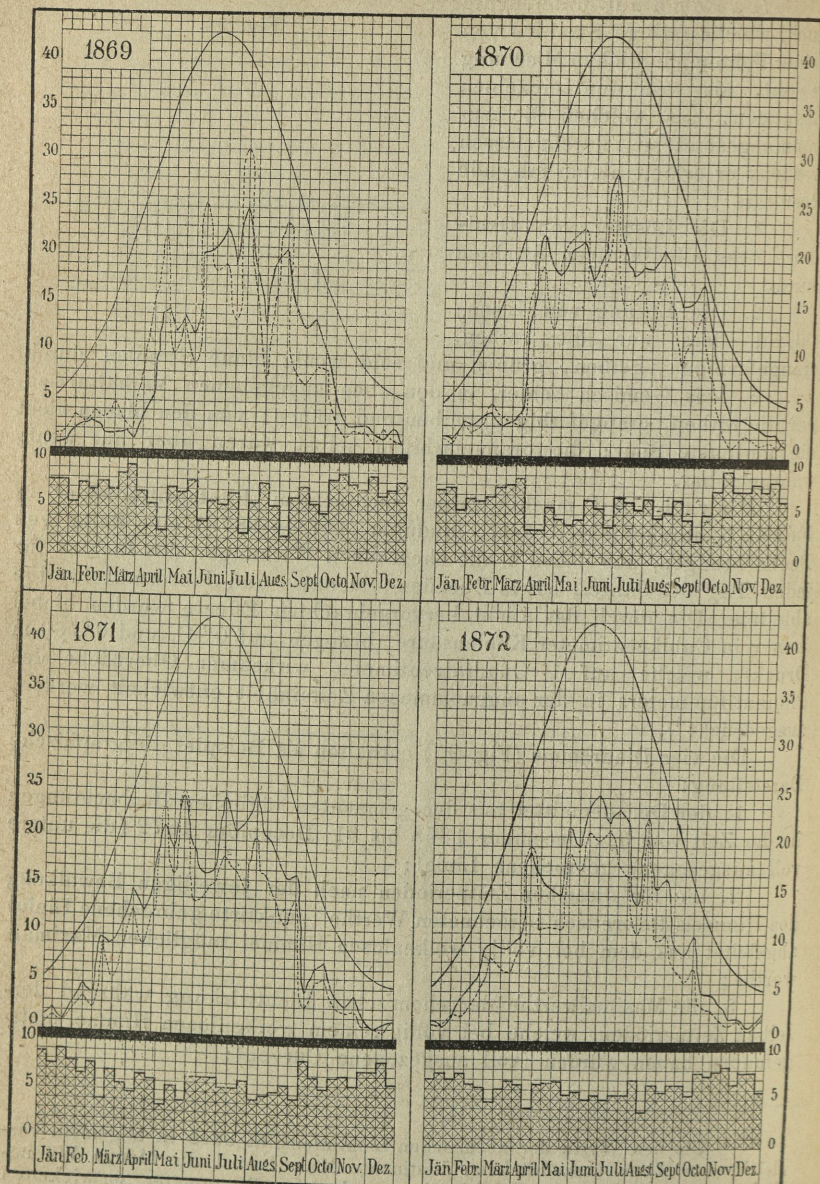
Fig. 94.



<sup>1)</sup> Um den Werth der chemischen Lichtintensität auch in allgemein vergleichbarem Masse auszudrücken, bestimmte *Marchand* die Menge Wärme-Einheiten, welche einem Cubikcentimeter der im Photometer entwickelten Kohlensäure entsprechen; er fand hiefür die Zahl: 0.001356 Cal. (Siehe l. c. pag. 79 u. f.)



Fig. 95.





4. die Mittelwerthe der Bewölkung während der Beobachtungsperioden. (Bewölkung = schraffierte Quadrate, reiner Himmel = leere Quadrate<sup>1)</sup>).

Die Curve der Maximalwerthe beginnt von Ende December ausgehend, Anfangs langsam, dann aber von Tag zu Tag immer rascher zu steigen, u. zw. bis Anfangs April, von welcher Zeit an die Steigung sich allmähig u. zw. bis circa zum 21. Juni verlangsamt. Diese Steigung ist noch während der letzten Decade Juni's bemerkbar; Anfangs Juli findet eine Inflexion der Curve statt, welche nun mit immer grösser werdender Steilheit bis zur Mitte der ersten Decade Septembers fällt; von da an schwächt sich die absteigende Bewegung immer mehr und von Anfangs December an bis zum Wintersolstitium bleibt die an und

<sup>1)</sup> Da nach Marchand die Absorption, welche das Sonnenlicht beim Durchgange durch die Atmosphäre erleidet, in Folge der darin schwebenden Wolken, Dämpfe, Gase etc. derartig veränderlich ist, dass es kaum möglich erscheint, selbst nur während eines Tages so viele Beobachtungen zu machen, um hiefür Mittelwerthe von einigem Werthe zu erhalten, muss man sich beschränken, den Zustand der Atmosphäre annähernd zu schätzen. Marchand hat in Fécamp durch 15 Jahre hindurch tägliche Beobachtungen gemacht und bei seinen Aufzeichnungen sich der hier angeführten Werthbestimmungen bedient. Er bezeichnete:

Kaum das Sonnenlicht schwächend	1. Völlig reinen wolkenlosen Himmel .....	mit 0.0
	2. " " " " etwas blassblau .....	" 0.1
	3. Mit einer Wolkenschicht im Horizont .....	" 0.2
	4. Einige zerstreute Cirrus-Wolken .....	" 0.2
	5. Wenige zerstreute Cumulus-Wolken .....	" 0.2
	6. Kaum bemerkbarer Nebel .....	" 0.2
	7. Sehr leichte Cirrus-Wolken (etwas mehr als 4) .....	" 0.3
	8. Cumulus-Wolken, etwas mehr als bei 5 .....	" 0.3
	9. Leichter, aber bemerkbarer Nebel .....	" 0.3
	10. Cirrus-Wolken, mehr als bei 7 .....	" 0.4
	11. Weisse Cumulus-Wolken mehr als bei 8 .....	" 0.4
	12. " " " " die Hälfte des Himmels bedeckend .....	" 0.5
	13. Weisse Cirrus-Wolken .....	" 0.5
	14. Nebel, das Sonnenlicht, etwas mehr als 9 schwächend ....	" 0.5
	15. Cirrus-Wolken, zahlreicher und dichter als bei 13 .....	" 0.6
	16. Cumulus-Wolken, weiss oder grau, mehr als die Hälfte des Himmels bedeckend .....	" 0.6
	17. Cumulus-Wolken, schwarz, ungefähr die Hälfte des Himmels bedeckend .....	" 0.7
	18. Grauer Himmel ohne Nebel, die Sonne noch sichtbar aber weiss .....	" 0.7
	19. Grauer Himmel mit Nebel .....	" 0.7
	20. " " mit oder ohne Nebel; die Sonne ist nicht mehr sichtbar .....	" 0.8
	21. Grauer Himmel ohne Nebel; Sonne nicht mehr sichtbar; Nimbus sehr bemerkbar .....	" 0.9
	22. Grauer Himmel mit Nebel .....	" 0.9
	23. Völlig umwölkter trüber Himmel; Tageslicht erscheint sehr geschwächt .....	" 1.0
	24. Dichter Nebel, sonst wie vor .....	" 1.0

Er erkannte selbst, dass diesen willkürlich angenommenen Werthen keine besondere Bedeutung beizulegen sei; sie sind jedoch für jeden Beobachter speciell von Interesse, indem es ihm durch ähnliche Bezeichnungen möglich wird, Vergleichsbestimmungen des Zustandes der Atmosphäre an den verschiedenen Perioden der Beobachtung zu machen.



für sich sehr schwache chemische Lichtwirkung fast stationär. Vom Wintersolstitium an beginnt die oben erwähnte steigende Bewegung.

Die Curve der täglichen Beobachtungen zeigt, welchen bedeutenden Einfluss die Bewölkung auf die chemische Lichtintensität ausübt. Die Abweichungen, welche diese Curve von jener der nach dem Grade der Bewölkung berechneten Werthe zeigen, dürften nach Marchand hauptsächlich in den Ungenauigkeiten, welche mit den von der Individualität des Beobachters abhängigen Schätzungen des Grades der Bewölkung verbunden sind, ihren Grund haben. Auch übt die Vertheilung der Bewölkung während der einzelnen Tagesstunden einen wesentlichen Einfluss auf die Grösse der Tagesmittel der chemischen Intensität des Lichtes aus; denn wenn beispielsweise der Himmel Morgens und Abends klar, jedoch von 10—2 Uhr ganz oder theilweise umwölkt ist, so wird das Mittel der chemischen Wirkungen des Lichtes bedeutend geringer sein, als wenn der Himmel Morgens und Abends bedeckt, von 10—2 Uhr jedoch klar wäre.

Ueber die Wirkungen des directen Sonnenlichtes auf das Photantitupimeter zu den verschiedenen Tagesstunden und in verschiedenen Tagen des Jahres gibt die folgende Tabelle, welche aus directen Beobachtungen zu Fécamp zusammengestellt wurde, einige Aufschlüsse:

Tabelle XXX.

Cubikcentimeter Kohlensäure durch directe Wirkung des Sonnenlichtes per Stunde und Quadratcentimeter wirksame Photantitupimeter-Oberfläche erzeugt.

Stunden von	B e o b a c h t u n g s t a g									
	27. Jänner 1870	16. Febr. 1870	23. März 1870	19. April 1870	26. Mai 1870	22. Juni 1870	22. Juli 1870	18. August 1870	24. Sept. 1870	2. Oct. 1870
6 <sup>h</sup> —7 <sup>h</sup> Vm.	—	—	0.364	0.812	0.808	0.914	0.984	1.002	0.144	0.226
7—8	—	—	0.961	1.492	1.616	1.532	1.544	1.683	0.816	0.819
8—9	0.264	0.392	1.512	2.132	2.034	2.400	2.283	2.285	1.307	1.272
9—10	0.561	0.637	2.283	2.936	3.298	3.116	3.108	3.106	1.937	1.900
10—11	0.798	0.838	2.814	3.820	4.002	3.728	4.192	3.713	2.522	2.332
11—12	1.090	1.373	3.071	4.068	4.713	3.970	4.605	4.023	2.953	2.858
12—1 Nm.	1.198	1.916	3.606	4.206	4.924	5.085	4.826	4.626	4.518	2.472
1—2	1.160	1.684	3.528	3.803	4.527	4.892	4.531	4.538	3.984	2.202
2—3	0.800	1.702	2.391	3.190	3.685	4.007	3.516	3.673	2.799	1.562
3—4	0.357	0.971	1.629	2.286	2.888	3.116	2.802	2.808	1.737	1.198
4—5	—	—	0.962	0.912	1.923	2.208	1.903	1.704	0.946	0.530
5—6	—	—	0.290	0.617	1.285	1.403	1.210	0.967	0.304	0.012
Tägl. Wirkung ..	6.239	10.007	23.439	30.515	36.349	37.896	36.525	34.871	23.967	17.383
Mittl. Bewölkung	0.02	0.24	0.04	0.06	0.00	0.00	0.06	0.0	0.00	0.18
Barometerdruck zu Mittag .....	0.7653	0.7607	0.7582	0.7600	0.7685	0.7654	0.7643	0.7575	0.7663	0.7703
Temper. in der Sonne zu Mittag	10.8°	10.5°	27.9°	34.5°	34.3°	38.0°	41.2°	33.9°	30.3°	32.9°

Die Schwankungen in den Werthen naheliegender Beobachtungsstunden sowohl als naheliegender Beobachtungstage haben nach Marchand ihren Grund:



1. In den verschiedenen Sonnenhöhen während der einzelnen Beobachtungsperioden;

2. in dem oft von einem Augenblicke zum anderen wechselnden Zustand der Atmosphäre;

3. in dem Wechsel der Temperatur und des Luftdruckes während der Beobachtungen.

Letztere beeinflussen, wie leicht erklärlich, die Gasentwicklung ganz unabhängig von der chemischen Lichtintensität und sind nach Marchand die Ursachen vieler kaum zu umgehender Beobachtungsfehler.

Aus den Beobachtungen, welche Marchand an völlig klaren, wolkenlosen Tagen der Jahre 1870 und 1871 machte, versuchte er das Gesetz aufzustellen, nach welchem die Maximalwirkung der chemischen Lichtintensität auf ein horizontales Flächenelement eines beliebigen Punktes der Erdoberfläche und zu irgend einer gegebenen Zeit stattfindet, immer eine völlig reine Atmosphäre vorausgesetzt. Er erkannte, dass die chemische Wirkung des Tageslichtes von Sonnenaufgang an gerechnet und in Cubikcentimeter erzeugter Kohlensäure ausgedrückt, nach einer geometrischen Progression zunimmt, dessen erstes Glied 0·0009157 ist, deren einzelne Glieder, durch die entsprechenden Sonnenhöhen (in Graden ausgedrückt) dividirt, als Quotienten Zahlen geben, deren Werthe regelmässig um 0·00000729 cem per Grad zu- oder abnehmen, je nachdem die Sonne im Steigen oder Fallen begriffen ist.

Es wird daher, wenn mit  $h$  die Sonnenhöhe bezeichnet wird, die Grösse der chemischen Wirkung, welche gleichzeitig vom Himmelsgewölbe und von der Sonne auf ein horizontales Flächenelement (1 □ cm) während der Zeiteinheit (1 Minute) ausgeübt wird, sich durch die Gleichung:

$$\frac{W}{h} = 0\cdot000983 + 0\cdot00000729 (h-1)$$

oder

$$W = 0\cdot0009157 h + 0\cdot00000729 h^2$$

in Cubikcentimeter entwickelter Kohlensäure ausdrücken lassen.

Analog hat Marchand für die chemischen Wirkungen auf ein auf die Sonnenstrahlen senkrecht stehendes Flächenelement gefunden, dass dieselben sich durch die Glieder einer Progression ausdrücken lassen, deren erstes Glied, für 1° Sonnenhöhe 0·001394 ist, und deren folgende Glieder, so oftmal um 0·000002 vermehrt, als die um 1 verminderte Sonnenhöhe beträgt, noch mit der Sonnenhöhe multiplicirt werden müssen. Es wird daher sein:

$$W_1 = [0\cdot001394 + 0\cdot000002 (h-1)] h$$

oder

$$W_1 = 0\cdot001392 h + 0\cdot000002 h^2.$$

Die folgende Tabelle XXXI enthält einige Werthe, welche aus den von Marchand auf Grund obiger Gesetze berechneten Tafeln<sup>1)</sup> entnommen wurden.

<sup>1)</sup> l. c. p. 104 u. 133.



Tabelle XXXI

der chemischen Wirkungen, welche gleichzeitig vom Himmelsgewölbe und von der Sonne auf ein horizontales und auf ein rechtwinkelig gegen die Sonnenstrahlen gestelltes Flächenelement ( $1 \square \text{cm}$ ) des Photantipimeter, während einer Minute ausgeübt werden.

Sonnenhöhe	Chemische Wirkung in Cubikcentimeter Kohlensäure	
	auf ein horizontales Flächenelement	auf ein senkrecht auf die Sonnenstrahlen stehendes Flächenelement
1°	0·000923	0·001394
2	0·001861	0·002792
3	0·002814	0·004194
4	0·003780	0·005600
5	0·004761	0·007010
10	0·009886	0·014120
15	0·015376	0·021330
20	0·021230	0·028640
25	0·027449	0·036050
30	0·034032	0·043560
35	0·040980	0·051170
40	0·048292	0·058800
45	0·055969	0·066690
50	0·064011	0·074600
55	0·072416	0·082610
60	0·081187	0·090720
65	0·090321	0·098930
70	0·099821	0·107240
75	0·109685	0·115650
80	0·119913	0·124160
85	0·130525	0·132770
90	0·141480	0·141480

Unter der Voraussetzung einer völlig wolkenlosen reinen Atmosphäre hat Marchand noch folgende drei Tabellen berechnet, welche die Maxima der Wirkung enthalten, die an Aequinoctial- oder Solstitialtagen erhalten werden können. Wie er selbst bemerkt, fand die Berechnung, mit Rücksicht auf die Beobachtungen, welche er im Jahre 1871 machte, statt; für andere Jahre werden die Werthe etwas andere sein, ohne dass jedoch der Unterschied sich über die zwei letzten Decimalen werde erstrecken können.

Im folgenden Diagramm (Fig. 96) sind die Werthe der letzten Verticalrubriken der drei Tabellen, sowie jene der Sonnenhöhen und Tageslängen graphisch dargestellt. Es bezeichnen darin die dick angezogenen Curven die chemischen Wirkungen, die punktirten die Sonnenhöhen zu Mittag in den verschiedenen geographischen Breiten für die Aequinoctial- und Solstitialtage unter der Voraussetzung, dass jeder Horizontalstrich von 1 bis 45 je 2 Graden Sonnenhöhe entspricht; die schwarzen, dünn ausgezogenen Curven die Dauer des Tages für alle geographischen Breiten an den Solstitien, vorausgesetzt, dass die 24 unteren horizontalen Theilstriche den 24 Tagesstunden entsprechen.



Tabelle XXXII

der chemischen Wirkungen des Lichtes an einem Aequinoctialtage auf 1 □ cm Oberfläche des Photantitupimeters während jeder Tagesstunde und während des ganzen Tages an verschiedenen Orten der Erdoberfläche.

Geogr. Breite	Hervorgebrachter Effect in Cubikcentimeter						
	Von 6—7 <sup>h</sup> Vorm., von 5—6 <sup>h</sup> Nachm.	7—8 <sup>h</sup> 4—5 <sup>h</sup>	8—9 <sup>h</sup> 3—4 <sup>h</sup>	9—10 <sup>h</sup> 2—3 <sup>h</sup>	10—11 <sup>h</sup> 1—2 <sup>h</sup>	11—12 <sup>h</sup> 12—1 <sup>h</sup>	Während des ganzen Tages
Aequator	0·443	1·464	2·683	4·097	5·703	7·523	43·836
5°	0·442	1·458	2·668	4·071	5·651	7·249	43·078
10	0·437	1·438	2·625	3·984	5·475	6·817	41·552
15	0·428	1·400	2·556	3·847	5·214	6·316	39·534
20	0·416	1·359	2·457	3·670	4·891	5·796	37·178
25	0·400	1·303	2·338	3·454	4·527	5·271	34·586
30	0·383	1·235	2·197	3·212	4·148	4·756	31·862
35	0·359	1·156	2·031	2·949	3·755	4·260	29·020
40	0·336	1·070	1·874	2·670	3·359	3·776	26·170
45	0·309	0·977	1·688	2·386	2·967	3·307	23·268
50	0·279	0·877	1·502	2·097	2·582	2·858	20·390
55	0·249	0·772	1·311	1·811	2·207	2·433	17·562
60	0·216	0·664	1·116	1·520	1·846	2·023	14·770
65	0·182	0·554	0·922	1·249	1·498	1·634	12·078
70	0·147	0·442	0·728	0·978	1·167	1·267	9·458
75	0·112	0·332	0·540	0·721	0·850	0·922	6·954
80	0·076	0·223	0·355	0·469	0·552	0·597	4·544
85	0·042	0·112	0·178	0·232	0·271	0·293	2·256
90° (Pol)							0·071

Eine Betrachtung der Zahlen der Tabellen oder noch besser, der graphischen Darstellungen derselben, führen zu folgenden Schlussfolgerungen:

1. In den Aequinoctialtagen nimmt die chemische Wirkung des Lichtes vom Aequator bis zum 5. Breitengrad langsam, von hier aus aber mit immer grösserer Geschwindigkeit ab u. zw. bis zum 45. Breitengrad. Die Bewegung verlangsamt sich dann wieder gegen den Pol zu, wo die chemische Wirkung kaum fühlbar ist.

2. Im Winter-Solstitium nimmt die chemische Lichtwirkung mit grosser Raschheit vom Aequator bis zum Polarkreis ab; hier hört sie vollkommen auf, da sich die Sonne nicht über den Horizont erhebt.

3. Im Sommer-Solstitium nimmt die chemische Wirkung des Lichtes vom Aequator an bis circa zum 25. Breitengrad mit abnehmender Raschheit zu, von da an aber wieder ab, und zwar je rascher, je näher man sich der kalten Zone nähert. Hier oscillirt sie sehr wenig, da die durch die Höhen der Sonne über jeden Punkt in den 24 Stunden ihres Verbleibens über den Horizont hervorgerufenen Veränderungen Ausgleichungen in der Intensität der chemischen Effecte veranlassen. Ein Blick auf die entsprechende Curve zeigt, dass die am Pole ausgeübte chemische Wirkung grösser ist, als die am Aequator während der oben angegebenen Zeit, eine reine wolkenlose Atmosphäre vorausgesetzt.







Fig. 96.

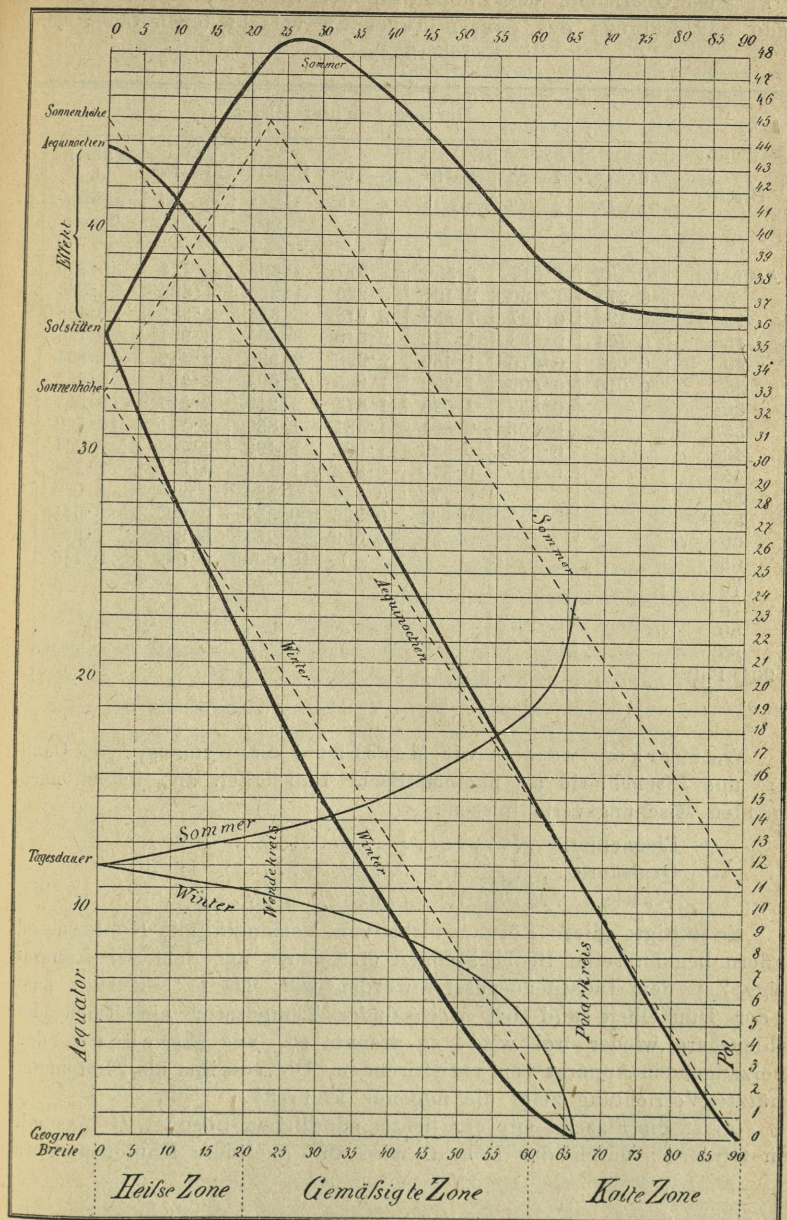




Tabelle XXXIV

der chemischen Wirkungen des Lichtes an einem Winter-Solstitiahtage auf 1 □ cm Oberfläche des Photantitupimeters während jeder Tagesstunde und während des ganzen Tages an verschiedenen Orten der Erdoberfläche.

Geogr. Breite	Hervorgebrachter Effect						Während des ganzen Tages
	6—7 <sup>h</sup>	7—8 <sup>h</sup>	8—9 <sup>h</sup>	9—10 <sup>h</sup>	10—11 <sup>h</sup>	11—12 <sup>h</sup>	
	5—6 <sup>h</sup>	4—5 <sup>h</sup>	3—4 <sup>h</sup>	2—3 <sup>h</sup>	1—2 <sup>h</sup>	12—1 <sup>h</sup>	
Aequator	0.403	1.317	2.366	3.517	4.633	5.414	35.300
5°	0.271	1.160	2.161	3.225	4.225	4.892	31.868
10	0.193	0.997	1.939	2.918	3.815	4.382	28.488
15	0.104	0.833	1.712	2.610	3.404	3.901	25.128
20	0.056	0.676	1.482	2.298	2.996	3.419	21.854
25	0.016	0.506	1.252	1.985	2.603	2.964	18.652
30		0.352	1.025	1.674	2.219	2.521	15.582
35		0.203	0.801	1.381	1.850	2.115	12.700
40		0.088	0.583	1.091	1.496	1.724	9.964
45		0.019	0.370	0.813	1.146	1.350	7.396
50			0.172	0.544	0.828	0.997	5.082
55			0.032	0.296	0.537	0.667	3.064
60				0.069	0.253	0.358	1.360
65					0.009	0.069	0.156
70							
75							
80							
85							
90° (Pol)							

Warnerke<sup>1)</sup> wendete wie Marchand ein Gemenge von Oxalsäure und Eisenchlorid als photometrische Flüssigkeit an, jedoch nach folgenden Mischungsverhältnissen:

Eisenchlorid .....	60
Oxalsäure .....	16.5
Wasser .....	60.

Er sättigte diese Lösung nicht von Vorhinein mit Kohlensäure, sondern begann seine Beobachtungen erst dann, nachdem der Apparat einige Zeit dem Lichte ausgesetzt worden war. Da er bemerkte, dass in der Dunkelheit und bei wechselnder Temperatur ein Theil der Kohlensäure wieder frei wird, so trennte er, wie Marchand, den gaserzeugenden Apparat vom registrirenden. Die von ihm als Photometer benützte Vorrichtung zeigt die folgende Figur 97.

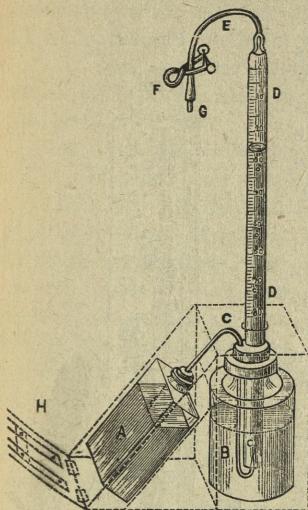
A ist die Flasche mit der lichtempfindlichen Lösung, B jene mit dem Glycerin; durch das Rohr C wird die gebildete Kohlensäure in

<sup>1)</sup> Phot. News 1880, pag. 39.



das graduirte Rohr *D* geleitet, welches mit seinem unteren Ende in das Glycerin taucht und dessen oberes Ende ein Stück Kautschukrohr *E* mit Quetschhahn *F* trägt. Beide Flaschen waren in einem Kasten eingeschlossen (punktirt angedeutet), dessen schiefe, der Flasche *A* entsprechende Wand *H* mit einer durch einen Schieber regulirbaren Oeffnung für den Durchgang der Lichtstrahlen versehen war. Durch Saugen am Mundstücke *G* des Kautschukrohres *E* konnte das Glycerin bis zum Nullpunkt der graduirten Röhre *D* gehoben werden.

Fig. 97.

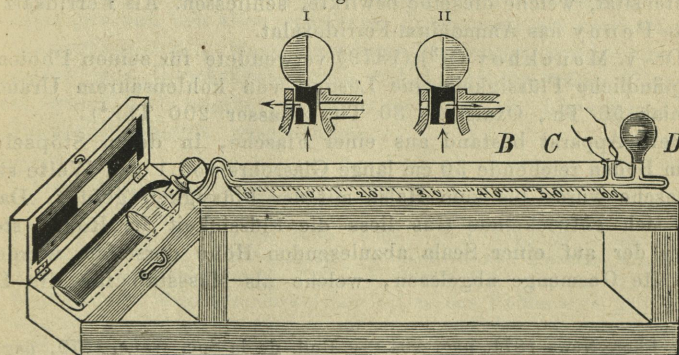


In dieser Form hielt Warnerke den Apparat besonders zur Bestimmung der Summe der chemischen Wirkungen während längerer Zeitperioden also zur Bestimmung der Copirzeit für langandauernde Copirprocesse, wie z. B. den Asphaltprocess geeignet. Für kürzer dauernde Copirprocesse, wie z. B. für den Pigmentdruck, wählte er eine graduirte Röhre von geringerer Weite.

Behufs Vornahme genauerer Untersuchungen über die chemische Wirkung des Lichtes gab er seinem Photometer die folgende Einrichtung:

Der Hals der Insulationsflasche *A* (Fig. 98), welche in einem lichtdichten Kasten ruht, dessen Deckel mit regulirbarer Oeffnung versehen ist, war seitlich durchlöchert und mit einem Glashahn geschlossen; je nach der Stellung des Hahnes konnte die gebildete Kohlensäure entweder entweichen (I) oder aber in die graduirte Röhre *B* geleitet

Fig. 98.



werden (II). Letztere hatte an ihrem Ende halsförmige Ansätze *CD*, von denen einer (*C*) offen, der andere (*D*) mit einem Kautschukball versehen war. Durch den offenen Hals wurde vor Beginn der Insolation ein Tropfen Quecksilber in die graduirte Röhre geführt und letzteres



durch Verschliessen des Halses *C* mit dem Finger und Quetschen des Ballons bis zum Nullpunkte der Röhre getrieben.

Während der Insolation trieb die gebildete Kohlensäure den Quecksilbertropfen nach vorwärts, wobei die Luft in der graduirten Röhre durch den Hals *C* entwich; nach vollendeter Insolation wurde durch Drehen des Hahnes (in Stellung I) die Communication mit der graduirten Röhre unterbrochen und die gebildete Kohlensäure aus dem Stande des Quecksilbertropfens abgelesen. Die nach beendeter Insolation noch freiwerdende Kohlensäure konnte entweichen und daher nicht, wie bei anderen derartigen Instrumenten, die Ablesungen an der graduirten Röhre in unangenehmer Weise beeinflussen.

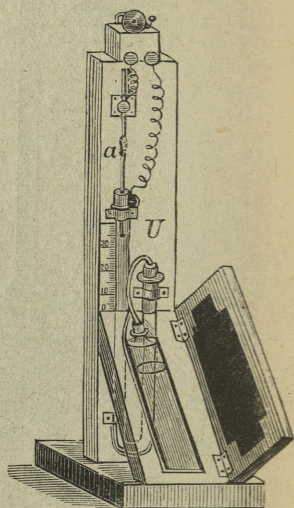
In der Folge versah Warnerke sein Instrument mit einer Alarmvorrichtung; das gebogene Rohr *U* (Fig. 99) dient hier als Glycerinbehälter. Das entwickelte Gas treibt einen mit einem feinen Platindraht versehenen Kautschukschwimmer in die Höhe, und sobald die Spitze des Drahtes den Knopf *a* berührt, wird die Leitung des elektrischen Schlagwerkes geschlossen und hiedurch die Beendigung der gewünschten Wirkung signalisirt.

Penny's<sup>1)</sup> photometrische Methode gründete sich auf das Verhalten der im Lichte aus Ferridsalzen reducirten Ferrosalzen gegen Kaliumdichromat. Letztere werden in angesäuerter Lösung durch Zusatz von Kaliumdichromat auf ihre höchste Stufe oxydirt<sup>2)</sup>; aus der Menge des verbrauchten Kaliumdichromates lässt sich auf die Grösse der stattgehabten Reduction und daher auch auf die Grösse der chemischen Lichtintensität, welche dieselbe bewirkte, schliessen. Als Ferridsalz verwendete Penny das Ammonium-Ferridoxalat.

Dr. v. Monckhoven<sup>3)</sup> (1879) verwendete für seinen Photometer als empfindliche Flüssigkeit eine Lösung von kohlensaurem Uranoxyd-Ammoniak 50 Th., Oxalsäure 30 Th., Wasser 200 Th.<sup>4)</sup>.

Sein Apparat bestand aus einer Flasche, in deren Stöpsel eine bis zum Boden reichende 30 cm lange Glasröhre von 1 mm Weite steckt. Die Flasche wurde bis zum Halse mit der Flüssigkeit gefüllt. Das im Lichte sich entwickelnde Gas liess die Flüssigkeit im Rohre steigen und aus der auf einer Scala abzulesenden Höhe derselben wurde die entwickelte Gasmenge abgelesen, welche als Massstab für die Licht-

Fig. 99.



<sup>1)</sup> Phot. News 1874, pag. 204. — Bull. de la Soc. franç. 1879, pag. 291. — Archiv 1879, pag. 181.

<sup>2)</sup>  $6(FeO) + Cr_2O_6 = Cr_2O_3 + 3(FeO_3)$ .

<sup>3)</sup> Phot. Corresp. 1879, pag. 291. — Phot. Mittheilungen 1879, pag. 129. — Phot. News 1879, pag. 476.

<sup>4)</sup> Uransalze wurden schon in früherer Zeit von Burnett und später von Niepce de S. Victor und Corvissart verwendet (s. diese.)



intensität diene. Versuche, welche mit diesem Photometer im photographischen Atelier der technischen Hochschule in Berlin<sup>1)</sup> gemacht wurden, ergaben:

1. Dass die Kohlensäure sich im Tageslichte nicht gleichmässig entwickelt, da ein Theil derselben von der Lösung absorbiert wird;

2. dass beim Steigen der Temperatur ein Theil dieses Gases wieder frei wird, so dass die Flüssigkeit in der Röhre unabhängig von der Lichtwirkung auch im Dunkeln steigen kann;

3. dass auch bei gleicher Temperatur des Belichtungs- und Dunkelraumes sich die Kohlensäure-Entwicklung im Finstern noch einige Zeit fortsetzt;

4. dass bei sinkender Temperatur ein Theil des aufgelösten Salzes sich ausscheidet und die Lösung trübt.

Dr. Eder's Untersuchungen über Monckhoven's Photometer<sup>2)</sup> bestätigten obige Angaben; abgesehen hievon, hält er das Instrument für nicht verwendbar, da durch das Steigen der Flüssigkeit im Rohre das sich entwickelnde Gas einen immer grösseren Widerstand zu überwinden hat; die Anzeigen des Photometers müssen daher aus diesem Grunde, und weil auch die Flüssigkeit sich allmähig erschöpft, mit der Zeit immer ungenauer werden. Eine andere Fehlerquelle kann nach Eder in einer qualitativen Aenderung der chemischen Zusammensetzung der photometrischen Flüssigkeit bei längerem Gebrauche liegen, indem es zweifelhaft ist, ob das gebildete Gas Kohlenoxyd oder Kohlensäure ist und ob sich nicht auch Ameisensäure bildet. Monckhoven erwähnt über die Natur des entwickelten Gases nichts<sup>3)</sup>.

Dr. J. M. Eder<sup>4)</sup> (1879) fand, dass die Zersetzung des wässerigen Quecksilberchlorides im Lichte zu Quecksilberchlorür, Salzsäure und Sauerstoff, welche von Boullay<sup>5)</sup> beobachtet wurde, bedeutend gefördert wird, wenn zur Quecksilberchloridlösung organische Substanzen, wie Oxalsäure, Ameisensäure, Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure etc., welche oxydationsfähig sind, zugefügt werden. Die Zersetzung eines Gemenges von Quecksilberchlorid mit Oxalsäure oder mit Tetraoxalat geschah von allen erwähnten Substanzen am raschesten und die Lichtempfindlichkeit eines derartigen Gemenges wurde nur durch ein Gemisch von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat übertroffen. welches, wie Eder angibt, in derselben Zeit 20- bis sogar 100mal mehr Quecksilberchlorür ausscheidet.

<sup>1)</sup> Phot. Mittheilungen 1879, pag. 163.

<sup>2)</sup> Phot. Corresp. 1879, pag. 213.

<sup>3)</sup> Niepce de S. Victor fand, dass eine Uranoxalat-Lösung sich im Lichte augenblicklich unter Entwicklung von Kohlenoxyd zersetzt; von Kohlen-säure macht er keine Erwähnung. (Ann. d. Chem., Bd. 113, pag. 114.) See-kamp beobachtete, dass das entweichende Gas aus Kohlenoxyd und Kohlen-säure besteht; er erkannte das ausgeschiedene grüne Pulver als oxalsaures Uran-oxydul und fand, dass zugleich Ameisensäure entstanden war. (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 122, pag. 113.)

<sup>4)</sup> Sitzb. der k. k. Akad. der Wissenschaften, Bd. LXXX, Ab. II, 1879. — Phot. Corresp. 1879, pag. 210. — Phot. Mittheilungen, J. 1879, pag. 189. — Eder: „Handbuch der Phot.“, pag. 169.

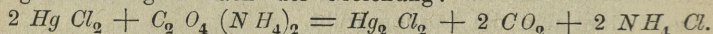
<sup>5)</sup> Gehlen's Journ. Bd. 2, pag. 91; Landgraebe: „Ueber das Licht. 1834, pag. 97.



Dr. Eder gründete daher sein Photometer auf letzteres Gemenge und wählte als Mischungsverhältnisse: 2 Vol. einer Lösung von 40 g Ammoniumoxalat in 1000 ccm Wasser und 1 Vol. einer Lösung von 50 g Quecksilberchlorid in 1000 g Wasser.

Der bedeutende Ueberschuss von Ammoniumoxalat wurde von Dr. Eder mit Absicht gewählt, indem die Menge desselben nach längerer Benützung noch hinreichend gross ist, um mit derselben Energie wie im Anfange zu wirken. Bei Erhaltung eines äquivalenten Verhältnisses von Quecksilberchlorid und Oxalsäure erhielt er nur geringere Empfindlichkeit und grössere Unregelmässigkeit in der Functionirung.

Die durch das Licht in obiger Photometerflüssigkeit bewirkte Zersetzung verläuft glatt nach der Gleichung:



Als Photometer bediente sich Dr. Eder entweder dreieckiger Flaschen mit ebenen Wänden, welche in eine lichtdichte Cartonhülle passen, an deren Wand je eine, je nach der Lichtstärke regulirbare Oeffnung angebracht ist oder Bechergläser von etwas mehr als 100 ccm Inhalt, welche mit Papier überklebt und mit Asphaltlack lichtdicht lackirt sind und über welche ein übergreifender Deckel gestülpt wird, in dessen Mitte eine Oeffnung von 9 □ cm ausgeschnitten ist. Im hellen Sonnenlichte wird diese Oeffnung bis auf 1 □ cm reducirt. Beim Gebrauche werden in diesen Apparat 100 ccm der empfindlichen Lösung gegossen, dem Tageslichte während einer gewissen Zeit exponirt, das ausgeschiedene Quecksilberchlorür auf einem doppelten tarirten Filter gesammelt, gewaschen und bei 100° C. getrocknet und gewogen. Eder rath an, dem ersten Washwasser etwas verdünnte Salzsäure zuzusetzen, weil sonst dem Quecksilberchlorür etwas Quecksilberoxalat<sup>1)</sup> beigemischt wird; wenn die Verunreinigung eingetreten und durch Salzsäure nicht beseitigt wurde, färbt sich der Niederschlag beim Trocknen gelblich.

Bemerkenswerth ist, dass die Wirkung des Lichtes beim Beginne der Insolation nicht sofort sichtbar eintritt; es muss dasselbe durch einen, den Lichtverhältnissen entsprechenden grösseren oder geringeren Zeitraum<sup>2)</sup> einwirken, bevor das Quecksilberchlorür sich auszuschcheiden beginnt. Dauert die Belichtung fort, so gibt das Gemenge, welches sich eben nur getrübt hatte, in derselben Zeit einen bedeutenden Niederschlag, der sich flockig in erheblicher Menge zu Boden setzt<sup>3)</sup>.

Um alle Fehler, welche aus dieser im ersten Anfange langsamen Lichtwirkung hervorgehen könnten, unschädlich zu machen, pflegt Eder

<sup>1)</sup> Beim starken Verdünnen der im Niederschlage noch enthaltenen Photometer-Lösung durch das Washwasser scheidet sich Quecksilberoxalat aus, welches nur im überschüssigen Ammonium-Oxalat oder Salzsäure löslich ist.

<sup>2)</sup> Im Sommer im zerstreuten Tageslichte mehrere Minuten, im Sonnenlichte einige Secunden.

<sup>3)</sup> 30 ccm frisches und ebensoviel eines zuvor bis zur Trübung belichteten und filtrirten Gemenges wurde unter gleichen Umständen durch gleich lange Zeit belichtet. Das erste schied 0.092 g, das letztere 0.204 g Quecksilberchlorür aus. Bei einem zweiten mit 50 ccm frischer und ebensoviel vorbelichteter Lösung gemachten Versuche wurden im ersten Falle 0.350 g, im zweiten 0.545  $\text{Hg}_2 \text{ Cl}_2$  ausgeschieden. Der Grund dieser Differenz dürfte nach Eder entweder darin liegen, dass das Licht eine gewisse Zeit braucht, um die erste



seinen Vorrath von Photometerflüssigkeit so lange dem Lichte aussetzen, bis es sich deutlich und stark trübt, dann zu filtriren und im Finstern aufzubewahren, wo es sich lange Zeit unverändert hält. Auf diese Weise vermeidet er Correcturen bezüglich der verzögerten Anfangswirkung.

Um den Einfluss der Concentration und variabler Mengen von Quecksilberchlorid und Oxalat in der Flüssigkeit zu bestimmen, führte Dr. Eder eine Reihe Versuche durch, aus welchen hervorgeht:

1. Dass bei abnehmendem Gehalte der photometrischen Flüssigkeit an Quecksilberchlorid die Zersetzung im Lichte sinkt, und dass ein steigender Gehalt derselben an Oxalat durchaus nicht die Schwächung auszugleichen vermag.

2. Dass bei abnehmendem Gehalte an Quecksilberchlorid und entsprechender Abnahme an Oxalat, wie selbe sich an der durch die Lichtwirkung allmählig sich erschöpfenden Photometerflüssigkeit äussert, die Energie der Lichtwirkung ziemlich rasch abnimmt.

3. Dass bei Verdünnung der Normalflüssigkeit die Schnelligkeit der Zersetzung wächst, aber nur bis zu einem gewissen Grade und dass sie so ziemlich am grössten ist, wenn die Normalflüssigkeit mit gleichen Volumen Wasser verdünnt wird; bei weiterer Verdünnung sinkt die Schnelligkeit der Zersetzung rapid.

Aus diesen Versuchen ersieht man, dass Eder's Photometerflüssigkeit mit verlängertem Gebrauche sich nach und nach schwächt und träger wird, das Licht daher auf eine schon gebrauchte Flüssigkeit viel länger einwirken muss, als auf eine frische, um dieselbe Gewichtsmenge Quecksilberchlorür auszuschleiden<sup>1)</sup>.

Wollte man daher bei unter sonst gleichen Umständen und verschieden lang dauernder Belichtung die ausgeschiedenen Mengen Quecksilberchlorür der chemischen Lichtintensität gleich setzen, so würde man Werthe erhalten, die etwa um 20% fehlerhaft wären. Die aus den Beobachtungen ermittelten Werthe müssen daher einer Correctur unterzogen werden. Dr. Eder hat folgende Correctionstabelle ermittelt<sup>2)</sup>, mit deren Hilfe aus den in den verschiedenen Phasen der Zersetzung ausgeschiedenen Mengen Quecksilberchlorür jene Mengen gefunden werden

Wirkung auszuüben (photochemische Induction), oder aber, dass das Licht wohl gleich Anfangs energisch einwirkt, die Lichtwirkung aber nicht sichtbar wird, weil die Flüssigkeit das entstandene Quecksilberchlorür auflöst und erst nach der Sättigung einen Niederschlag fallen lässt. Eder entschied sich für die zweite Annahme.

<sup>1)</sup> Sobald  $\frac{1}{5}$  des in der Lösung enthaltenen Quecksilberchlorides zersetzt sind, muss das Licht doppelt so lange wirken, um dieselbe Menge Niederschlag zu erzeugen, als bei einer frischen Lösung.

<sup>2)</sup> Hiezu bediente sich Dr. Eder solcher Photometer-Lösungen, welche auf 100 ccm je 57.59 mg Quecksilberchlorid weniger enthielten und zugleich mit der normalen Lösung belichtet wurden. Die Verminderung des Quecksilberchlorides entspricht einer Ausscheidung von 50 mg Quecksilberchlorür. Auf diese Weise bestimmte er den Effect des Lichtes (unter sonst gleichen Umständen) bei 18–20° C. auf die Photometer-Lösung, nachdem sie eine Verdünnung erlitten hatte, welche einer Ausscheidung von je 50, 100, 150 mg etc. Quecksilberchlorür im Lichte gleichkommt.



können, welche einer constant bleibenden Concentration der Photometerflüssigkeit entsprechen würden; durch die Correctionstabelle wird der wahrscheinliche Beobachtungsfehler auf kaum  $\pm 1\%$  herabgemindert.

Tabelle XXXV <sup>1)</sup>.

Aus 100 cem Photometerflüssigkeit werden ausgeschieden in Milligramm			
Aus der allmählich schwächer werdenden Lösung	Aus einer Lösung von constant bleibender Concentration	Aus der allmählich schwächer werdenden Lösung	Aus einer Lösung von constant bleibender Concentration
50	50.5	650	746
100	103	700	830
150	156	750	894
200	211	800	964
250	265	850	1037
300	323	900	1106
350	380	950	1176
400	439	1000	1247
450	499	1100	1400
500	560	1200	1670
550	621	1300	1950
600	683	1350	2140

Der Gebrauch der Tabelle ist einfach; scheidet z. B. das Licht bei einer gewissen Oberfläche und Temperatur der Lösung 500 mg  $Hg_2 Cl_2$  aus, so wird der Effect des Lichtes durch 560 mg ausgedrückt, denn so viele würde das Licht bei constant bleibender Construction der Lösung ausgeschieden haben. Die Werthe der Tabelle gelten selbstverständlich nur dann, wenn 100 cem Photometer-Lösung in Verwendung kommen; bei geringeren Mengen derselben würde die Schwächung der Lösung nach Ausscheidung derselben Menge  $Hg_2 Cl_2$  beträchtlicher sein.

Dr. Eder stellte auch Beobachtungen über den Einfluss der Temperatur auf das empfindliche Gemenge an; er fand, dass aus den verschieden warmen Lösungen sich folgende Mengen Quecksilberchlorür ausscheiden. Bei 0° C. ausgeschiedenes Quecksilberchlorür gleich 100 gesetzt, wird

bei 0° C. ausgeschiedenem Quecksilberchlorür	100.0 <sup>2)</sup>
„ 8	105.3
„ 15	111.2

<sup>1)</sup> Die höheren Zahlen sind nach der Angabe Dr. Eder's nicht so genau, wie er es gewünscht hätte; er empfiehlt daher das Photometer nur so lange zu belichten, bis etwa 1 g Quecksilberchlorür ausgeschieden ist.

<sup>2)</sup> Zu den Versuchen wurde die lichtempfindliche Lösung in gleich grosse Flaschen gefüllt, selbe verkorkt und dann in grosse, mit Wasser von verschiedener Temperatur gefüllte Bechergläser gestellt und sodann dem Lichte ausgesetzt.



bei 25° C. ausgeschiedenem Quecksilberchlorür	125·0
" 30	" " 139·0
" 40	" " 177·0
" 48	" " 209·0
" 60	" " 304·0
" 80	" " 506·0
" 100	" " 1850·0

Die Berücksichtigung der Temperatur der Photometerflüssigkeit während der Insolation ist daher von grosser Wichtigkeit und muss selbe bei Reducirung der Photometerangaben in Rechnung genommen werden<sup>1)</sup>.

Versuche, welche Dr. Eder ausführte, um sich von der Unveränderlichkeit der belichteten Lösung im Finstern, sowie von der Gleichmässigkeit der Photometerangaben zu überzeugen<sup>2)</sup>, ergab das Resultat, dass

1. die Photometrie mit Quecksilberoxalat genügend vergleichbare Resultate gibt und

2. eine nachträgliche Veränderung des belichteten Gemisches, sobald es im Finstern, auch unfiltrirt aufbewahrt wird, nicht stattfindet.

Dr. Eder untersuchte schliesslich, welcher Theil des Spectrums auf das Gemisch von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat am meisten zersetzend einwirkt; er fand, dass das Gemisch, in eine Reihe nebeneinander gestellter Glasröhrchen gefüllt, der Wirkung eines etwa 15 cm langen Sonnenspectrums ausgesetzt, erst nach 4 Stunden im ultravioletten und äussersten violetten Lichte getrübt wurde; nach 5 Stunden war die Wirkung im ultravioletten verstärkt. Gegen rothes, gelbes und gelbgrünes Licht ist das Gemenge unempfindlich, indem selbst wochenlange Einwirkung dieser farbigen Strahlen keine Veränderung hervorbringen konnte<sup>3)</sup>.

Da Eder im Sonnenspectrum keine wägbaren Niederschläge erhielt, benützte er, um die Wirkung der unsichtbaren ultravioletten Strahlen im Vergleich mit denjenigen des ganzen Spectrums quantitativ zu bestimmen, eine Chininsulphat-Lösung, wobei er gleiche Mengen der Photometerflüssigkeit hinter derselben und im zerstreuten Tageslichte insolirte. Die Fällung im Tageslichte = 100 angenommen, erhielt er folgende Werthe:

	a	b	c
$Hg_2 Cl_2$ { ausgeschieden im Tageslichte . . . . .	100	100	100
" hinter der Chininsulphatlösung	4·5	10·0	10·4

<sup>1)</sup> Eder ist meines Wissens der Einzige, welcher genaue quantitative Angaben über den Zusammenhang der Temperatur einer Lösung mit ihrer Zersetzbarkeit im Lichte machte.

<sup>2)</sup> Er belichtete sechs gleiche, mit der Photometerflüssigkeit gefüllte Fläschchen einen halben Tag hindurch. Zwei wurden sofort nach der Belichtung entleert und das  $Hg_2 Cl_2$  gewogen; es betrug 0·253 g und 0·260 g. Die anderen wurden nach der Belichtung im Finstern aufgehoben und in zweien das  $Hg_2 Cl_2$  nach drei Tagen, in den letzten nach acht Tagen bestimmt. Er erhielt 0·256 und 0·265 g.

<sup>3)</sup> Eder stellte die in eine fest verkorkte Flasche gefüllte Photometer-Lösung in ein mit Corallin-Lösung gefülltes Glas der Lichtwirkung aus. Die Corallin-Lösung war von solcher Concentration, dass sie nur rothes, gelbes und gelbgrünes Licht durchliess.



aus welchen sich ergibt, dass circa 90 % des Quecksilberchlorür-Niederschlags durch die ultravioletten Strahlen bewirkt werden und nur 10 % durch das gesammte übrige Spectrum. Natürlich ist dieses Verhältniss, wie sich auch aus den oben angegebenen Versuchen ergibt, kein constantes, indem es sich mit der Beschaffenheit des Himmelslichtes verändert. Das Licht, welches durch die getrennten Lösungen von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat geht, wirkt auf die Mischung beider in fast ungeschwächter Intensität ein; das Licht aber, welches durch das Gemisch geht, wirkt auf die Photometerflüssigkeit nicht mehr ein. Ein Beweis, dass sämmtlich wirksame Lichtstrahlen absorbirt werden.

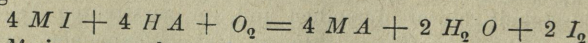
Wie Eder selbst anerkennt, ist diese Photometerflüssigkeit, als zu unempfindlich, nur für längere Beobachtungsperioden verwendbar. Vortrefflich wird dieselbe zur Bestimmung der mittleren Lichtintensität für einzelne Tage dienen und neue Aufschlüsse über die Vertheilung der äussersten Violetten und der unsichtbaren Lichtstrahlen jenseits des Violetts in den verschiedenen Jahreszeiten geben.

Leeds<sup>1)</sup> (1879) wollte eine photometrische Methode auf die Veränderungen gründen, welche eine angesäuerte Lösung eines Jodides im Lichte erleidet. Er setzte der Jodidlösung Stärke zu, welche durch das bei der Belichtung frei werdende Jod gebläut wurde; das Jod wurde dann mit Natrium-Hyposulfit titrimetrisch bestimmt. Später bemerkte Leeds, dass die Anwesenheit von Stärke die photochemische Zersetzung der Jodidlösung verzögert.

Nach seinen Beobachtungen scheint aber der Sauerstoff bei dem Freiwerden des Jod eine etwas grössere Rolle zu spielen als die Wirkung des Lichtes<sup>2)</sup>. Er sagt hierüber:

1. Bei der Zersetzung löslicher Jodide in angesäuerten Lösungen spielt der Sauerstoff die Hauptrolle, indem bei Abwesenheit desselben weder im Dunkeln, noch im Sonnenlichte eine Zersetzung stattfindet. Eine Ausnahme von dieser Regel findet nur bei Anwendung von Salpetersäure statt<sup>3)</sup>.

2. Bei Anwesenheit von Sauerstoff findet die Reaction nach der Gleichung:



statt, wo  $M$  ein monovalentes basisches Radical und  $A$  ein monobasisches saures Radical bedeutet. Dies gilt sowohl für die im Finstern gehaltenen, als auch für die dem Sonnenlichte ausgesetzten Lösungen.

3. Für den Fall, als genügend Sauerstoff vorhanden ist, um eine normale Reaction zu gestatten, ist die im Finstern freiwerdende Menge Jod streng proportional dem Grade der Concentration, u. zw. bis zu jenen Grenzen der Genauigkeit, für welche obige Gleichung richtig bleibt.

<sup>1)</sup> Phot. News 1879, pag. 288; 1881, pag. 142. — Philosophic. Magazin 1879, pag. 396; 1880, pag. 89. Eder: „Handbuch der Photographie“, pag. 160.

<sup>2)</sup> Bei Lösungen, durch welche Sauerstoff geleitet wurde, war die Zersetzung der Jodide bedeutend rascher als bei Lösungen, bei denen der Sauerstoff nur an der Oberfläche Zutritt hatte.

<sup>3)</sup> Leeds überzeugte sich durch mehrere Experimente von dem schon früher bekannten Factum, dass Salpetersäure allein (also auch in Abwesenheit von Jodiden) im Sonnenlichte in eine oder mehrere niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffes sich zerlegt, wobei auch Sauerstoff frei wird, welcher die Hauptursache der chemischen Veränderungen in der Photometerflüssigkeit ist.



Im Lichte gelten dieselben Gesetze; wenn die Belichtungsoberfläche und die Menge und Intensität des Lichtes die gleiche bleibt, ändert sich die Menge des freiwerdenden Jod proportional der Concentration.

4. Für den Fall, als genügend Sauerstoff vorhanden und der Concentrationsgrad bestimmt ist, wächst die freiwerdende Menge Jod im Verhältniss der Dauer der Insolation.

5. Bei gleicher chemischer Stärke des Lichtes und bei äquivalenten Mengen von Säuren differiren die Mengen des freiwerdenden Jod durch constante Grössen, welche Coëfficienten der chemischen Energie der sauren Radicale unter diesen Bedingungen zu sein scheinen. Um das Verhältniss der Zersetzung ein und derselben Jodverbindung durch verschiedene Säuren und verschiedener Jodide durch eine Säure festzustellen, machte Leeds Versuche mit Schwefelsäure und Salzsäure mit Jodcadmium, Jodkalium und Jodlithium. Die Lösungen der verschiedenen Jodide werden mit verschiedenen Säuren versetzt<sup>1)</sup>, dieselben dem Einfluss verschiedener Lichtquellen ausgesetzt und die Menge des freiwerdenden Jod bestimmt. Die folgende Tabelle enthält einige Versuchswerthe, welche an einem schönen Tage bei, von halber zu halber Stunde vorgenommenen Beobachtungen erhalten wurden. Die Zahlen bedeuten die in einer halben Stunde ausgeschiedenen Jodmengen.

Tabelle XXXVI.

Zeit-Angabe	9½-10	10-10½	10½-11	11-11½	11½-12	12-12½	12½-1	1-1½	Mittel
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KJ.	1,55	1,81	2,1	2,06	1,87	1,7	1,6	0,75	1,69
HCl + KJ..	2,4	2,6	2,75	2,66	2,39	2,15	2,05	2,0	2,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + CdJ <sub>2</sub>	1,5	1,62	1,81	1,81	1,56	1,29	1,19	1,18	1,49
HCl + CdJ <sub>2</sub> .	2,4	2,35	2,63	2,68	2,09	1,79	1,79	1,75	2,18
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + LiJ.	1,18	1,28	1,41	1,35	1,13	0,96	0,93	0,93	1,15
HCl + LiJ..	1,83	1,9	2,03	2,0	1,56	1,25	1,58	1,4	1,69

Die Wirkungen von Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Salzsäure (HCl) verhalten sich, wie man aus der Tabelle ersieht, im Mittel wie 1 : 1·47; es stehen daher die von zwei Säuren aus verschiedenen Salzen freigemachten Jodmengen in einem constanten Verhältniss. Für verschiedene Jodide mit einer und derselben Säure ergab sich hingegen kein constantes Verhältniss<sup>2)</sup>.

6. Bei Abwesenheit von Sauerstoff findet keine Zersetzung statt, weder im Lichte, noch im Finstern, weder in verdünnter, noch in concentrirter Lösung, und auch dann nicht, wenn die Lösung durch mehrere Stunden über dem Siedepunkt des Wassers erwärmt wurde. Bei Gegenwart von Sauerstoff hingegen findet bei letzterer Temperatur eine augenblickliche und reichliche Zersetzung statt.

<sup>1)</sup> 1 ccm der Lösung der Säuren entsprach stets 12·6 ccm einer normalen Natronlösung; die Jodidlösungen waren genau äquivalent einer 20% Lösung von Jodkalium und es wurden stets gleiche Volumen von Jodid und Säuren gemischt.

<sup>2)</sup> Organische Säuren wirken weit weniger kräftig als Mineralsäuren. Bei Leed's Versuchen ergab sich, dass Oxalsäure am kräftigsten, Weinsäure nur schwach und Essigsäure fast gar nicht wirkte.



Smith<sup>1)</sup> empfahl als Photometerflüssigkeit eine 1—2% Jodkaliumlösung, welche mit einer geringen Menge Salpetersäure<sup>2)</sup> versetzt wird; unter Einwirkung des Tageslichtes scheidet sich Jod aus, welches durch Filtriren mit Natriumhyposulfit leicht quantitativ bestimmt werden kann. Später fand er, dass Schwefelsäure sich als Zusatz zur Photometerflüssigkeit besser eigne als Salpetersäure, indem die Lösungen hiedurch im Finstern beständiger werden.

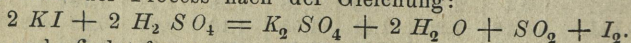
Aus seinen Experimenten glaubte Smith schliessen zu können:

1. Dass die Wirkung starker Säuren auf Jodkalium-Lösung sich rasch, jene schwacher Säuren jedoch nur nach längerer Zeit kund gibt und dass das Licht diese Wirkung beschleunigt.

2. Dass sogar Siedhitze allein nicht so beschleunigend wirkt als die Lichtwirkung<sup>3)</sup>, dass jedoch Wärme die Wirkung des Lichtes unterstützt, u. zw. bei stärkeren Lösungen mehr als bei verdünnten.

Leeds<sup>4)</sup>, dessen Methode mit jener Smith's identisch ist (siehe oben), findet, dass Smith's Behauptung, dass starke Säuren Jod gleich frei machen, schwache hingegen nur nach längerer Zeit, und dass das Licht den Process beschleunigt, zu allgemein gehalten sei und leicht zu Irrungen Veranlassung geben kann, wenn nicht genau festgestellt wird, unter welchen Bedingungen jene Regel ihre Richtigkeit hat. So z. B. findet bei Abschluss von Sauerstoff die Zersetzung stark angesäuerter Jodidlösungen nur dann statt, wenn die Concentration der Säure einen Punkt erreicht, welcher zwischen  $\frac{1}{3}$  und  $\frac{1}{10}$  des Gewichtes des angewendeten Wassers liegt. In diesem Falle wird aber die Zersetzung durch andere Bedingungen hervorgerufen als bei normalen Verhältnissen, indem hier die Schwefelsäure sich spaltet und den Sauerstoff durch endochemische Wechselzersetzung liefert. Statt nach der Gleichung:

$4 KI + 2 H_2 SO_4 + O_2 = 2 K_2 SO_4 + 2 H_2 O + 2 I_2$ ,  
verläuft dann der Process nach der Gleichung:



Leeds findet ferner, dass die Bedingungen, unter welchen Smith die Experimente in der Siedhitze vornahm, zu falschen Schlüssen führen müssen, indem durch Verschluss der Proberöhren der Zutritt des bei der Zersetzung wirksamsten Factors, nämlich des Sauerstoffs abgehalten wurde, dessen Gegenwart bei verdünnten Säuren sogar unbedingt nothwendig ist. Die von Smith beim Erhitzen der Photometerflüssigkeit erhaltenen geringen Mengen freien Jods konnten nur von geringen Mengen Sauerstoff herrühren, welcher in der mit der Photometerflüssigkeit mit eingeschlossenen Luft enthalten war.

## V. Methoden zur Messung der chemischen Intensität des Lichtes mittelst phosphorescirender Substanzen.

Warnerke 1880<sup>5)</sup> benützte die Eingangs schon<sup>6)</sup> besprochene Eigenschaft der phosphorescirenden Körper, im Dunkeln zu leuchten,

<sup>1)</sup> Phot. News 1880, pag. 293. — Eder: „Handb. d. Photogr.“, pag. 162.

<sup>2)</sup> Auf 50 cem Jodkaliumlösung 3·2 — 0·8 cem verdünnte Salpetersäure von einem Säuregehalt, welcher 1% Schwefelsäureanhydrid entspricht.

<sup>3)</sup> Smith erwärmte die Photometerflüssigkeit in geschlossenen Röhren, um Verluste an Jod hintanzuhalten.

<sup>4)</sup> Phot. News 1881, pag. 142.

<sup>5)</sup> Phot. News 1880, pag. 63. — Phot. Corresp. 1880, pag. 194. — Eder, Handbuch der Photogr.“ pag. 193.

<sup>6)</sup> Siehe hierüber pag. 7.







sichtigkeit tritt, eine helle Zahl in der Mitte eines dunklen Grundes sieht. Es sind 10 solche, mit Zahlen versehene Scheiben angebracht; *L* und *K* tragen keine Zahlen. *L* ist mit einer Substanz von grüner Farbe geschlossen, *K* ist vollkommen durchsichtig und farblos. Fig. 103 stellt das vollständige Instrument (wie es Warnerke nennt: Actinometer) vor.

Beim Gebrauche wird die Feder *F* gedrückt und der Deckel *D* geöffnet. Das Rohr *H*, welches leicht mit Hilfe des hervorstehenden Randes *M* gedreht werden kann, wird so gestellt, dass der kreisförmige Ausschnitt *K* genau über die Oeffnung in der Scheidewand *C* zu stehen kommt. Das Licht kann nunmehr frei auf die phosphorescirende Substanz einwirken. Nach der Exposition wird der Deckel *D* geschlossen, der Trichter *E* des Teleskopes so weit als möglich dem Auge genähert und mittelst des hervorstehenden Ringes *M* das Rohr *H* gedreht; die aufeinanderfolgenden Nummern werden durch das Teleskop wahrgenommen werden, jedoch mit stets abnehmender Intensität, bis zuletzt eine Nummer erreicht wird, die nicht mehr wahrgenommen werden kann. Die zuletzt wahrgenommene Nummer gibt selbstverständlich die Intensität des Lichtes an. Soll die nächste Beobachtung angestellt werden, so ist mit Rücksicht auf die mögliche Fortdauer des Leuchtens an der früher verwendeten Stelle vorzuziehen, einen anderen Theil der Fläche zu verwenden und zu diesem Ende wird die Holzscheibe so lange gedreht, bis der Zeiger *G* bei der nächsten an derselben angebrachten Nummer steht. Zehn Expositionen können in der angedeutenden Weise nach einander stattfinden. Wenn jedoch die Beobachtungen so rasch auf einander folgen, dass nach der letzten Exposition die zuerst exponirte Stelle der Scheibe noch leuchtet, so kann man zum Process des Auslöschens seine Zuflucht nehmen, indem man durch die Oeffnung *L*<sup>1)</sup>, die mit einer Substanz ausgefüllt ist, welche das Leuchten aufhebt, das Licht einwirken lässt.

Die Beobachtungen dürfen nur 30 Secunden nach stattgehabter Belichtung vorgenommen werden, indem erst nach dieser Zeit die Abnahme der Leuchtintensität nur sehr langsam vor sich geht, so dass Beobachtungen ohne merklichen Fehler vorgenommen werden können<sup>2)</sup>.

Die Scala *I* wird mit Schichten von Gelatine oder Collodion hergestellt, welche in geeigneter Weise gefärbt sind und in entsprechend mehrfacher Dicke über einander gelegt werden. Die Nummern sind so eingerichtet, dass Nr. 2 die doppelte Intensität von Nr. 1 bezeichnet.

Die phosphorescirende Substanz, welcher Warnerke den Vorzug gibt, ist das Calciumsulphid. Das Strontiumpräparat ist leichter herzustellen, wird jedoch mehr durch die Temperatur beeinflusst und strahlt verschiedenfarbiges Licht und gleichfalls Licht von verschiedener Intensität aus, wenn es bei verschiedenen Temperaturen exponirt wurde. Im Allgemeinen ist die Intensität desto geringer, je höher die Temperatur ist. Zinksulphid könnte gewiss sehr gut verwendet werden, da

<sup>1)</sup> Das die Wirkung des Lichtes aufhebende Medium *L* sollte offenbar roth gefärbt sein. Warnerke benützt aber gewöhnlich grüne Substanzen, da ihm roth gefärbte keine befriedigenden Wirkungen gaben.

<sup>2)</sup> Siehe hierüber pag. 8.



es nicht von der Feuchtigkeit angegriffen wird, aber die Darstellung des geeigneten Präparates ist sehr schwierig<sup>1)</sup>:

Das eben beschriebene Phosphorescenz-Photometer ist sehr empfindlich, da es in der That die actinischen Wirkungen einer gewöhnlichen Kerze, einer Gasflamme oder irgend einer Lichtquelle angibt, ohne Rücksicht auf den geringen Grad des Actinismus. Es würde für Draussenaufnahmen ganz besondere Vortheile bieten, wenn es möglich wäre, ein Präparat von immer gleicher Empfindlichkeit, und welches seine Empfindlichkeit durch längere Zeit unverändert beibehält, zu erzeugen. Leider ist dies, wie auch an anderer Stelle erwähnt wurde, bisher nicht möglich gewesen; es hat daher dieses Photometer trotz seiner sinnreichen Einrichtung keinen Eingang in die Praxis gefunden<sup>2)</sup>.

## VI. Methoden zur Bestimmung der chemischen Intensität des Lichtes mittelst des elektrischen Stromes.

Die bei jeder chemischen Reaction zwischen zwei Substanzen stattfindenden elektrischen Vorgänge berechtigen zur Annahme, dass auch bei den sehr zahlreichen chemischen Wirkungen des Lichtes, eine richtige Wahl der Apparate vorausgesetzt, sich elektrische Ströme werden nachweisen lassen, aus deren Stärke man einen Schluss auf die chemische Intensität des Lichtes würde machen können.

E. Becquerel<sup>3)</sup> war der Erste, welcher sich mit derartigen Untersuchungen befasste; seine ersten Arbeiten datiren aus dem Jahre 1839. Er fand, dass, wenn in einem Gefässe zwei Flüssigkeiten, die chemisch auf einander wirken, vorsichtig über einander gelagert werden und man darauf ein Bündel Sonnenstrahlen fallen liess, ein elektrischer Strom entstand, welcher sich durch ein sehr empfindliches Galvanometer, dessen Drähte mit zwei in den Flüssigkeiten tauchenden Platinplättchen verbunden waren, nachweisen liess.

<sup>1)</sup> Man hat verschiedene Vorschriften für die Darstellung des phosphorescirenden Calciumsulphides empfohlen. Das Resultat hängt jedoch von der Wahl des in der Natur vorkommenden Carbonates ab. E. Becquerel gibt folgendem Verfahren den Vorzug: Faseriger Arragonit wird zuerst zu Kalk gebrannt und dann in Salpetersäure aufgelöst; aus dieser Auflösung fällt man mit kohlensaurem Ammon wieder kohlensauren Kalk, der gut gewaschen, mit 48% Schwefel gemengt und in einem gut glasirten Tiegel einer Temperatur von 800–900° in einem Holzkohlenfeuer durch 25–30 Minuten ausgesetzt wird. Wird Koksfeuer verwendet, so ist die Dauer des Erhitzens kürzer. Ist die Temperatur zu hoch, oder die Einwirkung der Hitze zu lang, so verschwindet jede Spur von Phosphorescenz. Die Farbe und Intensität des ausgestrahlten Lichtes hängt völlig von der Darstellungsweise ab. Bei Anwendung von Salpetersäure ist im Allgemeinen die Farbe des ausgestrahlten Lichtes blau oder grün, bei Benützung von Salzsäure hingegen gelb oder violett. Man hat beobachtet, dass die Intensität des ausgestrahlten Lichtes abhängig ist von der Temperatur während der Darstellung des Präparates, die Farbe jedoch von der molecularen Beschaffenheit des ursprünglich verwendeten Mineralen. Ein anderes, leicht auszuführendes Verfahren, gelb phosphorescirendes Calciumsulphid herzustellen, ist folgendes: Man erhitzt zuerst Tintenfischbein (*Os sepiae*) mit dem halben Gewicht Schwefel durch eine halbe Stunde zur Rothglut, mengt das hiebei erhaltene Product mit 20% Braunstein und erhitzt abermals durch 20 Minuten bis zur Rothglut.

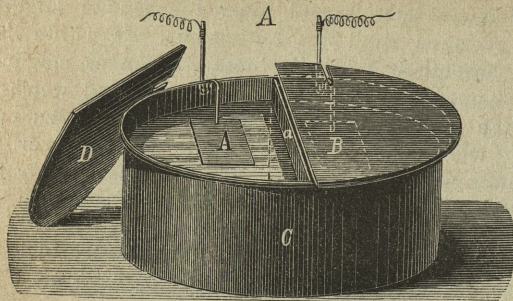
<sup>2)</sup> Ueber Warnerke's Sensitometer mit phosphorescirenden Substanzen siehe weiter unten.

<sup>3)</sup> Becquerel: „La lumière, ses causes et ses effets, Bd. II, p. 121. Brit. Journal of Phot. 1868, pag. 458.



Später (1840) überzeugte sich Becquerel, dass jenes Resultat ebenso gut die auf die Metallplättchen selbst ausgeübte Wirkung ausdrückt. Zu seinen Untersuchungen benützte er den in der Fig. 104 versinnlichten Apparat, bestehend aus einem cylindrischen Holz- oder Thongefässe *C*, innen geschwärzt und durch eine feine Membrane *a* in zwei Abtheilungen getheilt, welche zur Aufnahme der Versuchslösungen bestimmt waren. In jeder Abtheilung tauchte er

Fig. 104.



eines der Platin- oder Goldplättchen *AB*, welche vorher bis zur Rothglühhitze erwärmt worden waren und verband dieselben mit einem Multiplicator von 25.000 bis 30.000 Windungen. Der Apparat wurde mittelst des zweitheiligen Deckels *D* geschlossen; behufs Belichtung der einen oder der anderen Platte wurde ein Theil des Deckels abgehoben.

Becquerel fand, dass die belichtete Platte bei Anwendung alkalischer Flüssigkeiten negativ elektrisch, bei Anwendung saurer Flüssigkeiten positiv elektrisch wurde; hiebei betrug die durch den erzeugten Strom bewirkte Ablenkung der Nadel einige Grade.

Er glaubte Anfangs, dass die Ursache der eben erwähnten Erscheinungen nur in der Erwärmung der belichteten Platte durch die Sonnenstrahlen zu suchen war; bei Anwendung farbiger Medien jedoch, welche er im Gange der Sonnenstrahlen einschaltete und beim Vergleiche der hiedurch hervorgebrachten Wirkungen mit jenen, welche dieselben farbigen Strahlen auf eine thermo-elektrische Säule ausübten, überzeugte er sich jedoch bald, dass die in Lösungen getauchten Platin- oder Goldplättchen von den brechbareren und nicht von den Wärmestrahlen afficirt wurden. Die folgende Tabelle enthält die Resultate eines Versuches Becquerel's.

Tabelle XXXVII.

Medium	Effect auf die Platinplatte		Effect auf die thermo-elektrische Scala	
	Intensität des elektrischen Stromes durch den ersten Impuls	Verhältniss der erzielten Effecte	Intensität des elektrischen Stromes durch den ersten Impuls	Verhältniss der erzielten Effecte
ohne Medium....	4.5°	100	13.2°	100
violettes Glas....	1.5	33	8.5	64
blaues " ....	1.0	22	4.0	30
gelbes " ....	1.0	22	11.0	83
orange-farb. Glas.	0.0	0	7.0	53
rothes Glas .....	0.0	0	0.0	0



Man erkennt an den Werthen derselben, dass die gelben und rothen Gläser, welche die weniger brechbaren Strahlen, die auf die thermo-elektrische Säule wirken, durchgehen lassen, fast vollständig die Wirkung des Sonnenlichtes auf die Platinplatte verhindern. Aehnliche Resultate ergaben die einzelnen Theile des Sonnenspectrums. Becquerel fand, dass der rothe, orangefarbige, gelbe und grüne Theil des Spectrums gar keine Wirkung, der blaue und indigofarbige Theil eine schwache Wirkung, der violette Theil hingegen eine sehr ausgesprochene Wirkung ausübte.

Aehnliche Erfahrungen wurden später (1858) auch von Grove<sup>1)</sup> gemacht, welcher, sowie Becquerel, sich von der Wirkung überzeigte, welche das Licht auf polarisirte und in angesäuertes Wasser getauchte Platinplatten ausübt.

Merkwürdig ist es, dass bei allen den vorerwähnten Experimenten keine wahrnehmbare chemische Reaction stattfand. Becquerel meinte, dass möglicherweise geringe Spuren organischer Substanz, welche sich auf den Metallplatten befinden, hiebei im Spiele wären<sup>2)</sup>, indem derartige Substanzen, das Bestreben zeigen, sich im Lichte zu oxydiren, oder wenn dies nicht der Fall wäre, müsste man annehmen, dass das Licht eine Störung des Gleichgewichtes der Molecule der Metallplatten hervorbrächte. Erstere Annahme schien ihm jedoch wahrscheinlicher.

In der Folge beobachtete Becquerel, dass, wenn nicht oxydirbare Metallplatten mit einer im Lichte zersetzbaren Substanz überzogen werden, deren Element in Wasser löslich ist, ein elektrischer Strom im Momente der Trennung der Elemente erzeugt wird, welcher unter Umständen sehr energisch sein kann.

Becquerel untersuchte in dieser Richtung die so lichtempfindlichen Silber-Haloidsalze und hauptsächlich Chlor- und Bromsilber, welche durch Fällung im Finstern auf einer in Wasser befindlichen Platte erzeugt worden waren.

In dem Augenblicke, wo eine derartig mit Chlorsilber präparirte und in Wasser getauchte Platinplatte dem Lichte ausgesetzt wurde, begann das Chlorsilber sich unter Chlorentwicklung zu zersetzen; dasselbe, sowie die, mit ihm in Contact befindliche Platinplatte wurden positiv, die Flüssigkeit hingegen negativ elektrisch. Die Reaction wurde von der Nadel des Galvanometers augenblicklich angezeigt. Die durch den ersten Impuls und bei längerer Belichtung sich ergebenden Resultate waren folgende:

						Ablenkung der Nadel
Chlorsilber, dem Lichte ausgesetzt, noch weiss.....						7.5 <sup>0</sup>
" $\frac{1}{4}$ <sup>h</sup> der Sonne ausgesetzt, dunkel violètt.....						5.5
" $\frac{1}{2}$ " " " fast grauschwarz ....						4.5
" $\frac{3}{4}$ " " " " " " ....						4.0
" 1 " " " " " " ....						3.0
" 2 " " " " " " ....						2.0

<sup>1)</sup> Philosophic. Magazine, December 1858. — Ann. d. chim. et phys. Ser. 3, Bd. 56, pag. 99. — Phot. News 1880, pag. 424.

<sup>2)</sup> Die elektrische Wirkung wurde zwar nicht vollständig vernichtet, sank aber fast auf Null herab, wenn die Platten sehr rein waren und mehrmals gegläht wurden.



Nachdem der Strom durch ziemlich geraume Zeit constant blieb, benutzte es Becquerel, um die Wirkung des farbigen Lichtes auf Chlorsilber zu studiren; er erhielt folgende Resultate:

Tabelle XXXVIII.

M e d i u m	Intensität des elektrischen Stromes	Verhältniss der erzielten Resultate
ohne Medium.....	15°	100
weisses Glas .....	10	66
violettes " .....	8	53
blaues " .....	6	40
grünes " .....	0	0
gelbes " .....	0	0
rothes " .....	0	0

Bei Anwendung des Sonnenspectrums fand er analog, dass nur die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen eine Wirkung auszuüben im Stande sind. Bei Bromsilber fand er, dass der anfänglich erzeugte elektrische Strom kräftiger wäre als jener bei Chlorsilber (circa wie 25 : 16), dass jedoch nach einiger Zeit derselbe ganz erlosch; bei Jodsilber war der anfängliche Strom fast so stark wie bei Chlorsilber, blieb jedoch auf längere Zeit auch nicht constant.

Resultate, die von den vorhergehenden verschieden waren, erhielt Becquerel, als er Platten von veränderlichen Metallen (wie Silber) verwendete, auf welchen er die lichtempfindlichen Substanzen direct erzeugte, indem er die Platten den Dämpfen von Chlor, Jod oder Brom aussetzte.

Bei Jodsilber fand er, dass bei dünner Jodsicht die Platte im oben beschriebenen Apparate dem Lichte ausgesetzt, positiv-elektrisch, bei dicker Jodsicht hingegen negativ-elektrisch wurde; in beiden Fällen betrug die Deviation der Nadel bei Sonnenbeleuchtung 45—50°, im zerstreuten Lichte 10—15°.

Eine den Bromdämpfen ausgesetzte Silberplatte wurde mit Bezug auf die Eintauchflüssigkeit ebenso negativ-elektrisch wie eine Silberplatte mit dicker Jodsicht; die Wirkung war sehr ausgesprochen; im diffusen Lichte betrug die Deviation der Nadel 50°. Nach kurzer Zeit war jedoch die Reaction beendet. Eine Chlordämpfen ausgesetzte Platte zeigte nur eine sehr schwache Wirkung; wurde aber die Silberplatte mit einer Schicht violetten Silbersubchlorürs überzogen, so eignete sie sich sehr gut und für lange Zeit zu solchen unter einander vergleichbaren Untersuchungen. Gestützt auf die gemachten Erfahrungen, construirte Becquerel (1841) sein elektro-chemisches Photometer, welches, wie aus der Figur ersichtlich ist, aus einem Glasgefässe *RR* von 6 cm Länge, 6 cm Höhe und 5 cm Breite besteht, in welchem mittelst der Stützen *AA'* die Platten *LL'* schwebend erhalten werden. Die zwei Säulen *AA'* sind isolirt und endigen nach abwärts in zwei Knöpfe *BB<sub>1</sub>*, an welchen die Drähte des Galvanometers befestigt werden.



Der ganze Apparat wurde durch einen lichtdicht schliessenden Deckel  $MNM_1$  zugedeckt, welcher an einer zu den Platten parallelen Seitenfläche eine Belichtungsöffnung enthielt (in der Figur durch die Platte  $L$  gedeckt), deren Weite durch die Schraube  $O$  regulirbar war. Durch diese Einrichtung war es möglich, nur eine Platte der

Lichtwirkung auszusetzen, während die andere im Dunkeln verblieb.

Die Bedingungen, welche zu erfüllen waren, um mit diesem Apparate die besten Resultate zu erhalten, waren folgende:

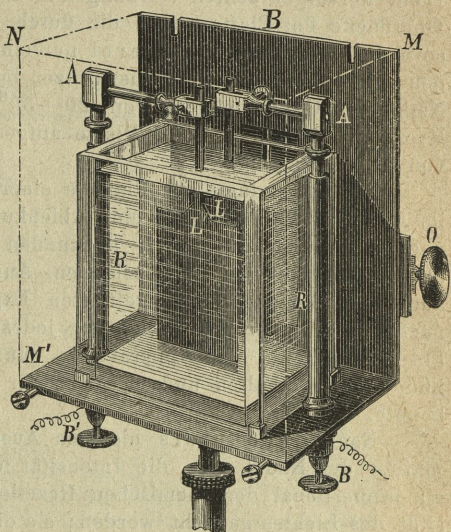
1. Je empfindlicher das Galvanometer, desto ausgesprochener die Erscheinungen. Ein Instrument, wie es Ruhmkorff mit einer Drahtlänge von 3000 Windungen construirte, genügt vollkommen; bessere Resultate jedoch gibt ein Apparat mit 20.000 bis 25.000 Windungen.

2. Die Lösung des Photometers muss gut leiten, jedoch nicht die empfindliche Schicht angreifen; eine Mischung von 2 g Schwefelsäure-Monohydrat und 100 g Wasser gab die besten Resultate.

3. Die Silberplatten dürfen keine Legirung enthalten und überdies derselben Präparation unterzogen werden. Sie dürfen nicht polarisirt und sollen so identisch wie möglich sein. Trotz aller Vorsichten konnte Becquerel eine anfängliche Polarisation nicht vermeiden, welche verursacht, dass bei dem im Finstern zusammengestellten Apparat nach Schliessung der Leitung eine starke Ablenkung der Magnetnadel nach der einen oder der anderen Richtung stattfand. Vor Beginn der Experimente musste Becquerel 6, 12 bis 48 Stunden warten, bis die Nadel in die Ruhestellung gekommen war. Behufs Vermeidung von Zeitverlusten hatte Becquerel mehrere Plattenpaare in Vorrath, welche er in Contact zu einander in angesäuertem Wasser aufbewahrte.

Becquerel verwendete bei diesem Photometer Schichten von Jod-, Brom- und Chlorsilber, mit Vorliebe jedoch dickerere Schichten von Silbersubchlorür<sup>1)</sup>, nachdem diese Substanz die regelmässigen

Fig. 105.



<sup>1)</sup> Becquerel bereitete sich das Silbersubchlorür entweder durch Eintauchen der Silberplatte in eine verdünnte Lösung von Kupferbichlorid oder durch Einwirkung des elektrischen Stromes auf die in eine verdünnte Salzsäurelösung getauchte Silberplatte, wobei letztere als positive Elektrode fungirte. Nach vollendeter Chlorirung erwärmte er die Platte auf 150—200° bis zur Erzielung der eigenthümlichen Rosafarbe, welche deren Empfindlichkeit für die sichtbaren Strahlen des Spectrums sicherte.



Wirkungen hervorbrachte und innerhalb derselben Grenzen wie die Retina des Auges für die Strahlen von verschiedener Brechbarkeit empfindlich ist.

Bei Beobachtung der oben erwähnten Vorsichtsmassregeln zeigte der Apparat eine bedeutende Empfindlichkeit und waren die durch das Licht hervorgebrachten Wirkungen ziemlich constant. Trotz der kleinen Oberfläche der Platte waren die durch das Sonnenlicht erzielten Effecte so bedeutend, dass Becquerel nur einen kleinen Bruchtheil der Platte den Wirkungen desselben auszusetzen brauchte, um eine Deviation der Nadel des Galvanometers von  $20-30^0$  zu erzielen. Das Licht einer Kerze auf 10 cm von der Platte aufgestellt, bewirkte eine Ablenkung von  $12-15^0$ .

Bei Anwendung der Flamme einer Carcel-Lampe zeigte die Nadel im Anfange der Belichtung eine Ablenkung von  $14^0$ , nach 1 Stunde  $16^0$ , nach 2 Stunden  $14^0$ , nach 3 Stunden  $13^0$ ; die Wirkung war daher als ziemlich constant zu bezeichnen. Aus diesen und mehreren anderen, auch mit Sonnenlicht ausgeführten Experimenten, wies Becquerel nach, dass, wenn die Belichtung jedesmal nur von kurzer Dauer war (1—2 Minuten), der Apparat den ganzen Tag über auf gleicher Empfindlichkeit erhalten und zu mehreren Beobachtungen benützt werden konnte.

Nach Becquerel's eigenem Ausspruche könnte jedoch die Deviation der Nadel oder die Intensität des elektrischen Stromes nicht als proportional der chemischen Reaction und mithin auch der Intensität des Lichtes gedacht werden; sie diente nur, um nachzuweisen, ob die chemische Intensität des Lichtes unter gewissen Umständen grösser oder kleiner war, als unter anderen.

Mit dem elektrochemischen Actinometer untersuchte Becquerel auch die Wirkungen, welche die verschiedenen Theile des Spectrums auf Jodsilber und violettem Silbersubchlorür ausüben. Er fand für Jodsilber, vom rothen Ende ausgehend, den Beginn der Wirkung bei *F* und das Maximum der Wirkung zwischen *G* und *H*; über *H* hinaus nimmt selbe bis *P* ab, über *P* hinaus war keine Wirkung bemerkbar. Begann er jedoch seine Untersuchungen vom ultravioletten Ende des Spectrums an, so erhielt er bei *E* eine mehr ausgesprochene Wirkung als im früheren Falle; es zeigten sich sogar bemerkbare Effecte in Gelb, Orange und Roth. Ueber *A* hinein war kein Effect bemerkbar. Durch Wiederholung der Operation waren die Wirkungen in den weniger brechbaren Strahlen noch auffälliger; diese Erhöhung der Wirkung in den weniger brechbaren Strahlen zwischen *A* und *F* überschritt jedoch eine gewisse Grenze nicht und war das Maximum nicht grösser als das Maximum bei den brechbaren Strahlen. Die Ursache dieser Erscheinung war nach Becquerel darin zu suchen, dass, wenn die Beobachtungen vom rothen Ende begonnen wurden, das Jodsilber noch keinen Lichteindruck erhalten hatte, während im entgegengesetzten Falle dasselbe durch die vorangegangene Wirkung der brechbaren Strahlen für die wenigen brechbaren empfindlich wurde. Letztere bezeichnete Bunsen als „rayons continueurs“, weil sie selbst nicht im Stande wären, eine



Wirkung auszuüben, sondern nur eine, wenn auch noch so schwache vorhergegangene Wirkung fortzusetzen<sup>1)</sup>.

Ähnliche Ergebnisse erhielt Becquerel bei seinen Versuchen mit Silbersubchlorür. Die folgende Tabelle enthält einige Resultate, welche er mit Jodsilber und Silbersubchlorür erhielt (jene im Maximum der Wirkung gleich 100 angenommen), sowie die Leuchtintensitäten der einzelnen Regionen des Spectrums, wie sie von Fraunhofer bestimmt wurden:

Tabelle XXXIX.

Sonnenspectrum		Leuchtkraft	Elektrische Intensität	
Hauptfarben	Hauptlinien		Mit vorbeilich- tetem Jodsilber	Mit Silber- subchlorid
Aeusserstes Roth	A	nicht wahrnehmbar	5	kaum wahrnehmbar
Rothorange	B	3·2	20	20
"	C	9·4	32	35
Gelb	D	64·0	68	75
Grün	D	100	68	75
	D	Maxim. ungefähr bei 0·3 DE von D aus	100	100
	E	48·0	Maxim. bei 0·6 DE von D aus	Maxim. bei 0·6 DE
Anfang des Blau	F	17·0	75	85—90?
	F	17·0	25	73
	F	17·0	20	73
Indigo	G	3·1	Minim. bei F zwischen F u. G	19
	G	3·1	65	19
	G	3·1	100	19
Aeuss. Violett	H	3·1	Maxim. ungefähr 0·4 GH von G aus	19
	I	0·6	72	kaum wahrnehmbar
	M	0·6	40	"
	N	0·6	27	"
	O	0·6	17	"
	P	0·6	13	"
	P	0·6	5	"
	P	0·6	5	"

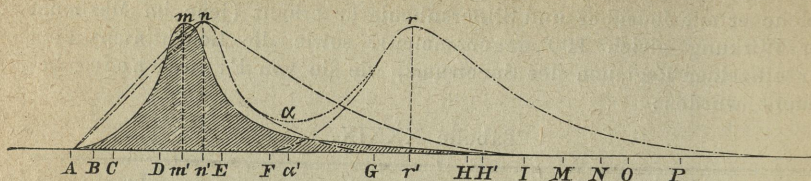
Obwohl die Intensitäten der elektrischen Ströme nach Becquerel nicht zum Messen der chemischen Intensität des Lichtes verwendet werden können, so dienen sie doch dazu, um die Lage der Maxima und Minima der Wirkung und um die Ausdehnung der wirksamen Theile des Spectrums auf die auf den Silberplatten befindlichen lichtempfindlichen Substanzen zu beurtheilen.

<sup>1)</sup> Ueber die Erscheinung, welche Bunsen und Roscoe als photochemische Induction bezeichneten, s. pag. 14.



Ein übersichtliches Bild dieser Wirkungen gibt die folgende graphische Darstellung der Werthe obiger Tabelle:

Fig. 106.



$A m H$  ist die Curve der Lichtintensitäten;

$A n H$  " " " " elektrischen Intensitäten bei Anwendung von Silbersubchlorür;

$A j n a r P$  ist die Curve der elektrischen Intensitäten bei Anwendung von vorbelichtetem Jodsilber; wurde letzteres nicht vorbelichtet, so stellt  $P r F$  allein die Curve der elektrischen Intensitäten dar.

Das oben beschriebene elektro-chemische Photometer<sup>1)</sup> wurde auch von Lermantoff in Petersburg zu photochemischen Untersuchungen benützt. Lermantoff soll damit recht gute Resultate erhalten haben, hielt aber das Instrument als für die Praxis nicht geeignet, indem die Manipulationen bei Benützung desselben zu heikliger Natur wären.

Egoroff<sup>2)</sup> hat in neuerer Zeit ebenfalls das photo-chemische Photometer Becquerel's<sup>3)</sup> zum Gegenstand seiner Studien gemacht; er fand, dass dasselbe als Photometer wirkt, wenn zwischen ihm und der Lichtquelle ein, die ultravioletten und ultrarothern Strahlen absorbirendes, Medium sitzt. Er bestimmte auch die elektromotorische Kraft desselben in absolutem Masse mittelst des Lippmann'schen Elektrometers. Es ergab sich z. B., dass das directe Licht der November-Mittagssonne durch einen Spalt von 30 mm auf einen Photometer mit jodirten Silberplatten fallend, eine elektromotorische Kraft von  $\frac{1}{15}$  Daniell erzeugt. Eine Petroleumlampe auf 20 cm Entfernung erzeugt nur 0.004 Daniell.

In neuerer Zeit (1880) hat M. Minchin<sup>4)</sup> einen ähnlichen Vorgang wie Becquerel zu einigen photo-chemischen Untersuchungen benützt. Er wendete auch zwei Silberplatten an, wovon jedoch nur eine sensibilisirt war. Da es ihm schien, dass ein grosser Theil des erzeugten elektrischen Stromes beim Uebergange von der sensibilisirten Seite der Platte auf die Rückseite derselben verloren ging, so isolirte er anfangs die Rückseite und die Kanten mittelst Schellacklösung und als er hiedurch günstige Resultate erhielt, fixirte er die Silberplatte

<sup>1)</sup> Brit. Journal of Phot. 1880, pag. 6.

<sup>2)</sup> Eder: „Handbuch der Phot.“, pag. 197.

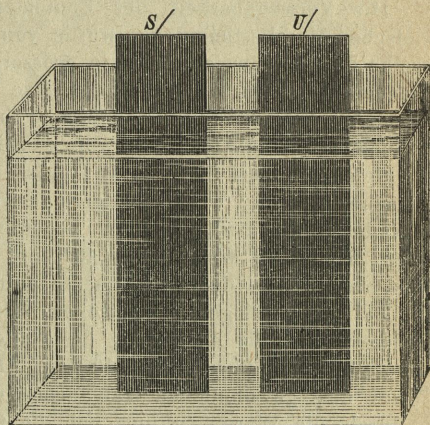
<sup>3)</sup> Auch Dewar untersuchte die Wirkung des Lichtes auf die Entstehung photo-elektrischer Ströme unter Benützung verschiedener Lösungen in Becquerel's Apparat; er fand unter Anderem, dass Ferrocyankalium, Urantartrat, eine Mischung von seleniger und schwefeliger Säure in Gegenwart von Salzsäure besonders wirken. (Naturforscher 1878, Bd. II, pag. 454. — Proceedings of Royal Soc., Bd. 27, pag. 187.)

<sup>4)</sup> Phot. News 1880, pag. 424.



mittelt Pech an Glasplatten, hiedurch eine vollständige Isolation der Rückseite herbeiführend. Die Fig. 107 zeigt den von ihm benützten Apparat. Die sensibilisirte Silberplatte *S* war auf einer Seite der rectangulären Glaszelle in derselben eingehängt; ihr gegenüber, jedoch etwas seitwärts, die nicht sensibilisirte Platte *U*. Das Ganze war durch eine Umhüllung von schwarzem Papier vor Lichtwirkung geschützt mit Ausnahme jenes Theiles, welcher sich direct vor der sensibilirten Platte befand.

Fig. 107.



Wurde eine der Platten mit Chlor- oder Bromsilber-Collodion-Emulsion übergossen und gleichzeitig mit der nicht präparirten Platte in eine sehr verdünnte Lösung von Chlornatrium oder Bromkalium in destillirtem Wasser getaucht und der Lichtwirkung ausgesetzt, so wurde ein Strom erzeugt, der von *U* gegen *S* gerichtet war. Bei Anwendung von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser war der Effect so ziemlich derselbe. Nicht nur schwacher Sonnenschein, sondern auch Kerzenlicht gab je nach der Entfernung von der sensibilisirten Platte eine grössere oder geringere Ablenkung der Nadel. Minchin untersuchte auch die Wirkung der farbigen Strahlen und fand, dass das Blau und Violett eine bedeutende, Roth hingegen eine kaum schätzbare Wirkung hervorbrachte; das Licht, welches eine concentrirte Lösung von Kupfer-Ammonium-Sulphat passirt hat, gab ebenfalls eine starke Ablenkung der Nadel.

Das benützte Galvanometer war Thomon's Reflexions-Galvanometer mit über 7000 Einheiten Widerstand; der Schirm war gewöhnlich auf 1 Yard Entfernung vom Spiegel aufgestellt.

Wendete Minchin eine auf nassem Wege erzeugte Jodsilberschicht und als Eintauchlösung destillirtes Wasser mit etwas Jodkalium versetzt, so hatte der durch die Lichtwirkung erzeugte Strom eine entgegengesetzte Richtung als die oben angegebene; er war von *S* gegen *U* gerichtet.

W. H. Harrison<sup>1)</sup> brachte 1868 ein Photometer in Vorschlag, bei welchem die chemische Intensität der Lichtstrahlen durch Messung ihrer Wärme hätte bestimmt werden sollen.

Der Apparat hätte im Allgemeinen die Form einer photographischen Camera haben sollen, mit einer an die Stelle der Linse eingesetzten, innen geschwärzten Röhre, deren vordere Seite von einer parallelwandigen, mit ammoniakalischer Kupferchloridlösung gefüllten

<sup>1)</sup> Brit. Journal of Phot. 1868, pag. 470.



Cuvette, deren hintere Seite von einer hohlen, mit Alaunlösung gefüllten Linse wäre angenommen worden. Erstere hätte den Zweck gehabt, sämtliche Strahlen mit Ausnahme der blauen, letztere die Wärmestrahlen zu absorbieren.

Im Brennpunkte der Linse dachte sich Harrison eine kleine thermoelektrische Batterie aufgestellt, in Verbindung mit einem astatischen Galvanometer; die nach Entfernung des Röhrendeckels (behufs Belichtung) auf die Batterie fallenden und durch die Alaunlinse concentrirten Strahlen hätten sich durch Ablenkung der Nadel des Galvanometers manifestiren müssen. Nach Harrison hätte sich ein derartiges Instrument auch zur Bestimmung der Expositionszeit bei photographischen Aufnahmen verwenden lassen, indem er die Beobachtungen rasch und zu jeder Zeit würde ermöglicht haben.

Die Verwendbarkeit des Photometers Harrison's zu photochemischen Massbestimmungen wurde von Forster<sup>1)</sup> bestritten, indem derselbe darauf hinweist, dass, je grösser die Brechbarkeit der chemisch wirksamen Strahlen, desto geringer ihre Wärmecapacität sei und dass, wenn daher bei einer gewissen Menge blauer Strahlen die Nadel des Galvanometers eine Ablenkung von  $n^0$  zeigen würde, durch Hinzutreten einer gleichen Menge Strahlen von grösserer Brechbarkeit und grösserer chemischer Wirkung, wegen der geringeren Wärmecapacität der letzteren, die Nadel nicht  $2n^0$ , sondern bedeutend weniger würde abgelenkt werden. Forster weist auch auf eine zweite noch grössere Fehlerquelle hin, welche dem Instrumente anhaften würde.

Bei der geringen thermischen Wirkung der zu untersuchenden Strahlen würde die Ablenkung der Nadel zwischen Grenzen variiren, welche  $20^0$  nicht übersteigen dürften. Da nun die Ablenkungen unter  $20^0$  bei dem gewöhnlichen Galvanometer nicht mehr proportional sind den durch die Wärmewirkung auf die thermo-elektrische Batterie erzeugten Strömen, sondern bedeutend geringer sind als es die Intensität der letzteren würde erwarten lassen, so wären Schlussfolgerungen von den Anzeigen des Galvanometers auf die chemische Intensität der wirkenden Strahlen vollkommen unzuverlässig.

Selenphotometer. Die von Sale entdeckte Eigenschaft des Selen in krystallinischem Zustande<sup>2)</sup>, bei der Belichtung ein besserer Leiter der Elektrizität zu sein als im Dunkeln, wurde zuerst von Roll's<sup>3)</sup> (1875) zur Verwendung bei Construction eines Photometers empfohlen. Roll's schlug vor, eine kleine Glasröhre mit krystallinischem Selen zu füllen und darin zwei Metallstäbe zu stecken, mittelst welchen dieselbe in die Leitung einer mit einem Galvanometer verbundenen Batterie eingeschaltet werden könnte; der ganze Apparat sollte auf irgend eine Weise vor Lichteinwirkung geschützt werden. Hätte im Dunkeln beispielsweise die Ablenkung der Nadel  $50^0$  betragen, so würde bei Einschaltung des Senelementes die Ablenkung um so viel ab-

<sup>1)</sup> Brit. Journal of Phot. 1868, pag. 479.

<sup>2)</sup> Selen ist im amorphen Zustande ein Isolator für Elektrizität, wird aber ein Leiter für dieselbe, wenn es durch Erwärmung auf  $80-100^0$  C. und darauf folgendes Erkaltenlassen in krystallinischen Zustand übergeführt wird.

<sup>3)</sup> Phot. News 1875, pag. 407.



nehmen, als das Selen dem Durchgange des Stromes einen grösseren Widerstand entgegenstellt, sie wäre vielleicht nur noch  $10^\circ$ . Liesse man jetzt Licht auf das Selen einwirken, so müsste je nach der Stärke desselben eine grössere oder geringere weitere Ablenkung der Nadel hervorgerufen werden.

Fast gleichzeitig mit Rolfs benutzte auch Siemens<sup>1)</sup> die oben erwähnte Eigenschaft des Selen zur Construction eines Photometers. Nachdem das gewöhnliche krystallinische Selen eine zu geringe Leistungsfähigkeit aufweist, suchte Siemens dieselbe dadurch zu vermehren, dass er amorphes Selen durch langes Erhitzen bis nahe seinem Schmelzpunkte und durch Anskrystallisiren desselben aus der langsam abgekühlten geschmolzenen Masse in eine Modification des krystallinischen Selen verwandelte, welche ungleich empfindlicher gegen das Licht ist, von Wärmestrahlen nicht wesentlich afficirt wird und ihre Eigenschaften ziemlich unverändert beibehält.

Siemens gab seinem Apparate folgende Einrichtung: Die Zwischenräume zweier kleinen flachen Drahtspiralen wurden mit grobkörnigem krystallinischen Selen angefüllt und zwischen zwei Glimmerblättchen eingeschlossen. Die Enden der Spiralen standen mit einander, mit einer Daniell'schen Zelle und einem Galvanometer in leitender Verbindung. Das Selenpräparat befand sich am Boden eines kurzen Rohres, welches mit seiner Oeffnung gegen die zu untersuchende Lichtquelle gerichtet wurde. Zum Vergleiche zweier Lichtquellen, z. B. einer Gasflamme und einer Normkerze wurde das Rohr zuerst gegen eine derselben gerichtet und die Ablenkung der Nadel notirt, dann gegen die andere gewendet und deren Entfernung derart regulirt, dass die Ablenkung der Nadel den gleichen Werth wie zuvor erreichte. Aus der Entfernung der beiden Lichtquellen liessen sich nach bekannter Art die Stärkeverhältnisse der beiden Flammen berechnen.

Obwohl Siemens' Selen-Photometer nur ein optisches Photometer und, wie eben erwähnt, nur zum Vergleiche der Leuchtkraft verschiedener Lichtquellen bestimmt war, ferner auch nach Sale's Untersuchungen das Selen-Photometer hauptsächlich für die dem Auge am hellsten erscheinenden und nicht für die dunkleren chemisch wirksamen Strahlen empfindlich sich zeigte, knüpfte man doch grosse Hoffnungen an dessen Verwendbarkeit zur Messung der chemischen Lichtintensität für photographische Zwecke.

Hauptsächlich war es Leon Vidal<sup>2)</sup>, welcher sich mit dieser Frage beschäftigte und eine Reihe Untersuchungen in dieser Richtung ausführte. Er modificirte das Selen-Photometer, indem er für den Selen-Receptor die Form adoptirte, welche Bell<sup>3)</sup> bei seinem Photophone angewendet hatte.

Der Receptor bestand aus abwechselnden Lagen von Messing und Glimmerblättchen, welche zwischen zwei flachen Reophoren aus Kupfer zusammengepresst wurden. Die Glimmerblättchen waren etwas

<sup>1)</sup> Phot. Mittheilungen 12. Jahrg., pag. 58.

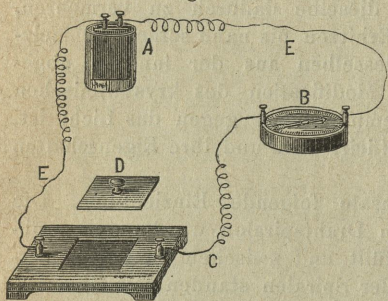
<sup>2)</sup> Moniteur de la Phot. J. 20 (1881), pag. 11.

<sup>3)</sup> „Revue scientifique“ vom 27. September 1880: Photophone Bell par A. Bréguet. — Brit. Journ. of Phot. 1881, pag. 22.



kleiner als die Messingblättchen. Das Ganze wurde stark erwärmt und mittelst einer Stange Selen bestrichen; das durch die Wärme weich gewordene Selen füllte die zwischen Rändern der Messingblättchen vorhandenen Rinnen. Dieser Receptor, in einer Holzbüchse *C* (Fig. 108) eingeschlossen, wurde mit einem Galvanometer *B* in die Leitung *E* eines elektrischen Stromes eingeschaltet; *D* ist der Deckel der Büchse, welcher bei der Belichtung entfernt wird; *A* die Elektrizitäts-Quelle.

Fig. 108.



So lange der Receptor im Dunkeln blieb, zeigte es sich, dass das Selen dem Durchgange des Stromes einen bedeutenden Widerstand entgegenstellte, ohne dass jedoch die Leistungsfähigkeit  $= 0$  gewesen wäre; dem Lichte ausgesetzt jedoch, steigerte sich die Leistungsfähigkeit im Verhältnisse zur Intensität des Strahlenbündels, welches man auf den Apparat wirken liess. Die Empfindlichkeit des Instrumentes war so gross, dass jede noch so

kleine Aenderung der Lichtintensität, wie etwa durch den Schatten eines rasch vorbeieilenden Körpers hervorgebracht, sich durch Ablenkung der Nadel kundgab. Aus seinen Experimenten glaubte Vidal folgende Schlüsse ziehen zu können:

1. Die Oscillationen der Nadel ändern sich bei gleichbleibender Intensität des Lichtes mit der Stärke des elektrischen Stromes.

Zeigte beispielsweise die Nadel  $30^\circ$  bei Anwendung von drei Daniell'schen Elementen, so sank die Ablenkung auf  $20^\circ$  herab, wenn eines der Elemente ausgeschaltet wurde.

2. Die Menge der elektro-motorischen Kraft, welche das Selen-element noch passiren lässt, ist so schwach, dass eventuelle Variationen in der Stromstärke kaum empfindbar werden.

Nichtsdestoweniger hielt es Vidal für nothwendig, durch geeignete Mittel die Intensität des elektrischen Stromes immer auf eine bestimmte Stärke zurückzuführen, falls Aenderungen im Gange des Elektrizitäts-Generator entstanden wären.

3. Die Daniell'sche Säule ist genügend constant für Beobachtungen mittelst des Selen-Photometers im Laboratorium; für Beobachtungen auf Reisen wäre jedoch die Wahl einer leichter transportablen Elektrizitätsquelle vorzuziehen.

4. Das astatische Galvanometer ist wegen seiner grösseren Empfindlichkeit dem gewöhnlichen Bussolen-Galvanometer vorzuziehen; bei Reisen jedoch verdient letzteres wegen seiner leichteren Transportabilität den Vorzug.

5. Das Selen-Element zeigt auch nach längerer Zeit keine Abnahme der Empfindlichkeit<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Angabe stimmt mit den Erfahrungen von Siemens, Adams und Anderen nicht überein.



Ein von Vidal verwendetes Selen-Element zeigte selbst nach einmonatlicher Einwirkung des Tageslichtes keine Abnahme; freilich wurde es während dieser Zeit selten dem directen Sonnenlichte ausgesetzt. Bei eventueller Empfindlichkeitsabnahme könnte jedoch nach Vidal das gebrauchte Element zeitweilig durch andere in Vorrath gehaltene ersetzt werden.

6. Die weniger brechbaren Stellen des Spectrums, wie Roth, Gelb und Grün üben auf das Selen-Photometer einen grösseren Effect aus als die brechbareren<sup>1)</sup>.

7. Die Wärme übt keinen wahrnehmbaren Einfluss auf den Gang des Apparates aus. Der Selen-Receptor kann nach Vidal entweder die oben beschriebene Form oder die cylindrische, wie in Bell's Photophon, oder endlich die sphärische Form haben.

Eine einfach auszuführende Art von Selen-Elementen wird nach Vidal hergestellt, wenn man auf einem cylindrischen Holzkern einen feinen Messingdraht spiralförmig aufrollt, das Ganze dann auf 210° C. (Schmelzpunkt des Selen) erwärmt und durch Bestreichen mit einem Stücke käuflichen Selen die Zwischenräume der sich fast berührenden Windungen damit ausfüllt. Man erwärmt dann weiter, und zwar inso- lange, bis das Selen sein metallisches Aussehen verliert und eine matt- graue Farbe annimmt; hierauf lässt man langsam abkühlen.

## VII. Versuche zur Bestimmung der chemischen Intensität des Lichtes mittelst des Radiometers.

William Crookes<sup>2)</sup> erfand 1874 ein Instrument, dem er den Namen Radiometer gab, mit dessen Hilfe er zeigen wollte, dass das Licht eine mechanische Arbeit auszuüben im Stande sei, indem es eine kleine, Windmühlen ähnliche Vorrichtung in Drehung zu setzen vermag.

Das Radiometer besteht aus einem metallenen Kreuz (Fig. 109), dessen Arme an ihren Enden sehr leichte metallische Flügel tragen, deren eine Seite geschwärzt, während der anderen die weisse Metall- farbe belassen ist. Dieses Kreuz ruht mit seinem Schwerpunkte auf der Spitze einer Nadel, um die es sich mit sehr geringer Reibung drehen kann. Das Ganze ist in einem möglichst luftleeren Glasgefässe ein- geschlossen.

Sobald das Instrument, sei es den Sonnenstrahlen, sei es einer künstlichen Lichtquelle ausgesetzt wird, beginnt sich die kleine Licht- mühle zu drehen, und zwar um so schneller, je energischer die Intensität des Lichtes ist. Anfangs hoffte man, dieses Instrument zur Messung der chemischen Lichtintensität benützen zu können; allein die damit ge-

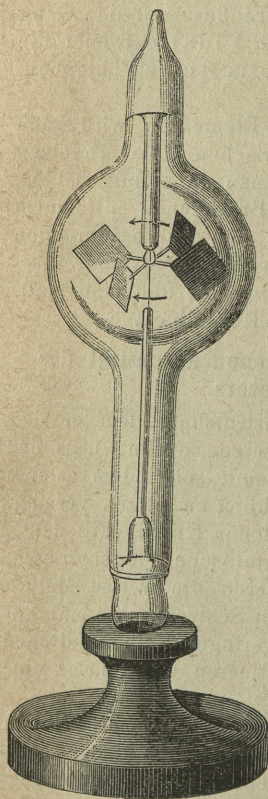
<sup>1)</sup> Dies wurde auch von Abney nach seinen ersten Versuchen mit dem Selen-Photometer constatirt. Nach Adams wird der Leitungswiderstand des Selen für Elektricität am meisten im grünlichgelben Lichte vermindert. Die brech- barsten Lichtstrahlen, wie Violett und Ultraviolett, sowie die dunklen Wärme- strahlen sind von geringem Einfluss. Während die gewöhnliche Flamme des Bunsen-Brenners nur eine sehr geringe Veränderung bewirkt, vermindert sie, durch Schliessen der Luftlöcher leuchtend gemacht, den Widerstand um  $\frac{1}{4}$ ; selbst die Flamme eines gewöhnlichen Wachsstockes von nur  $\frac{1}{40}$  Lichtstärke der vorigen verminderte den Widerstand auf  $\frac{1}{3}$ , volles Mondlicht um etwa  $\frac{1}{40}$ . (Eder's Handb. d. Phot., pag. 196).

<sup>2)</sup> Leon Vidal: „Photographie au charbon“, Paris 1877, III. Aufl., pag. 37.



machten Untersuchungen ergaben, dass nicht die brechbareren, also chemisch wirksamsten Strahlen, sondern die weniger brechbaren, also hauptsächlich die rothen und gelben Strahlen die meiste Wirkung ausüben. So fand Abney<sup>1)</sup>, dass das Radiometer, den ultrarothten Strahlen ausgesetzt, in einer Minute 38 Umdrehungen, den rothen 19, den orangegelben 4, den grünen 1 und den übrigen Strahlen des Spectrums ausgesetzt, gar keine Umdrehungen machte.

Fig. 109.



Er fand auch, dass das Instrument eher als Wärmemesser, denn als Photometer zu benützen wäre; hauchte er im Dunkeln auf das Glasgefäss, so drehten sich die Flügel in gewisser Richtung (die schwarze Seite wurde abgestossen), hielt er Eis an dieselbe Seite, so drehten sich die Flügel in entgegengesetzter Richtung. Aehnliche Erfahrungen wurden auch von Anderen gemacht. Crookes<sup>2)</sup> selbst fand beim Aussetzen des Radiometers in die verschiedenen Strahlen des Spectrums das Maximum der Wirkung im Ultraroth; wird diese gleich 100 gesetzt, so ergeben sich nach Crookes für die Strahlen der anderen Farben folgende Verhältnisszahlen: Aeusserstes Roth 85, Roth 73, Orange 66, Gelb 57, Grün 41, Blau 22, Indigo  $8\frac{1}{2}$ , Violett 6, äusserstes Violett 5.

Ein Vergleich dieser Zahlen mit jenen, welche die Wärme- und Lichtvertheilung und die Intensität der chemisch wirksamen Strahlen darstellen, zeigt, dass sie mit den ersteren am vollständigsten übereinstimmen. Da jedoch auch die Wirkungen in jenen Theilen des Spectrums auftraten, bei welchen die Wärmewirkung Null ist, folgt, dass die Wirkung auf das Radiometer sowohl von Wärme als auch von Licht- und actinischen Strahlen abhängt, die Wirkung jener aber überwiegt. Es ist demnach der Wärme der Hauptantheil an der Radiometerbewegung zuzuschreiben.

Wie empfindlich der Apparat gegen dunkle Wärmestrahlen sei, zeigen die nachfolgend angeführten Versuche. G. Govi<sup>3)</sup> liess Wasserdampf von 100° in einen Cylinder einströmen, in dem sich ein Radiometer befand. In Folge der Erwärmung der Hülle nahmen die Flügel eine grosse Rotationsgeschwindigkeit an; nach und nach wurde dieselbe langsamer und endlich stand die Mühle still. Sie blieb so lange in Ruhe, als die Temperatur der Umgebung constant

<sup>1)</sup> Bulletin de la Soc. franç. 1876, pag. 90.

<sup>2)</sup> Seifert: „Das Radiometer und seine praktische Verwerthung“; Phot. Corr. 1879, pag. 60.

<sup>3)</sup> l. c. p. 64.



war; nach Abstellen des Dampfes trat entgegengesetzte Rotation ein. Jedes Radiometer kann zu solchen entgegengesetzten Rotationen veranlasst werden, wenn man die Temperatur der Hülle ändert, so z. B. nach Ducretet<sup>1)</sup> durch Eintauchen in kaltes Wasser oder durch Begiessen der Hülle mit Aether, nach Hankel<sup>2)</sup> durch Versetzen des Apparates aus einem ungeheizten Zimmer in ein Gefäss von 40° und Zurückbringen in den kalten Raum. Bei sehr empfindlichen Radiometern genügt die Anwesenheit eines Menschen oder das bloss Berühren mit der warmen Hand, um Rotationen hervorzurufen. Ebenso fanden Bertin und Garbe<sup>3)</sup>, dass jeder Intensitäts-Vermehrung oder Verminderung der Strahlenquelle (durch Anwendung von mehr oder weniger adia-thermanen Platten) Rotationen in dem einen oder entgegengesetzten Sinne entsprechen<sup>4)</sup>.

Nach Seifert wird daher das Radiometer eher geeignet sein, als ein Instrument zum Messen der Wärme, als der Lichtintensität<sup>5)</sup>.

Zöllner 1880<sup>6)</sup> modificirte Crookes' Radiometer, indem er die Lichtmühle an einem Coconfaden aufhing; dieser Faden setzt durch seine Torsion der Drehung der Flügel einen Widerstand entgegen. Oberhalb der Mühle befindet sich an dem Faden eine horizontale Scheibe mit Gradeintheilung, welche die Grösse der Drehung und mithin die Intensität des Lichtes anzeigt. Um dasselbe eventuell für photo-chemische Messungen verwerthen zu können, schlug Dr. H. Vogel vor, die Umhüllung aus copalblauem Glase zu fertigen, welches die weniger brech-

<sup>1)</sup> und <sup>2)</sup> l. p. c. 63.

<sup>3)</sup> l. c. p. 64.

<sup>4)</sup> Die Erklärung der Radiometerbewegungen wird nach Seifert folgende sein: Die eine der beiden, der Form oder Beschaffenheit nach verschiedenen Flächen (der Metallflügel) wird stärker als die andere erwärmt. Im Innern der Hülle befindet sich gasige Materie. Indem diese von den erwärmten Flächen selbst erwärmt wird, vergrössert sich ihre Molekulargeschwindigkeit (Gastheorie) oder es entsteht durch Emission neuer Theilchen der warmen Fläche eine grössere Gasmasse (Emissionstheorie), welche einen Ueberdruck gegen die wärmere Fläche ausüben und so die Drehung erzeugen. Diese Drehung dauert so lange, als der thermische Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Flächen noch nicht erreicht ist. Da die Rotation bald eine gleichförmige wird, so muss sich die durch Bewegung erzeugte Reibung (*a*) an der Aufhängevorrichtung und (*b*) zwischen den Flügeln und dem Gasresiduum mit dem durch die Wärme hervorgebrachten Druck rasch in's Gleichgewicht setzen. Diese Reibung ist sehr beträchtlich; sie nimmt nach Versuchen bei fortgesetztem Evacuiren ab, während der Einfluss der Strahlung immer bedeutender wird und sich einem Maximum nähert. Interessant ist in dieser Beziehung ein Versuch von Jeannel, welcher zeigte, dass unter dem Einflusse gewisser Schallschwingungen, namentlich der tieferen Töne, das Radiometer viel empfindlicher ist, als im Zustande der Ruhe. Die Erklärung liegt darin, dass durch die Schwingungen die Aufhängevorrichtung bewegt und dadurch die Reibung theilweise aufgehoben wird.

<sup>5)</sup> Als solches wurde es schon von Buff benützt, der es an Stelle der Thermosäule eines Thermoskops, bekanntlich des empfindlichsten Apparates für Wärmedifferenzen, anzuwenden vorschlägt. In der That zeigt sich als Resultat einer grossen Reihe von Versuchen eine vollkommene Analogie zwischen den Anzeigen des Radiometers und des Multipliers der Thermosäule, so dass rasche Rotationen des einen und starke Ablenkungen des andern, ebenso Abnahme der Rotationsgeschwindigkeit und ein Zurückweichen der Nadel einander entsprechen. (l. c. p. 64 aus Poggendorff's Ann. Bd. 169, pag. 560.)

<sup>6)</sup> Phot. Mittheilungen, XVI. Jahrg., pag. 266.



baren Strahlen des Spectrums nicht durchlässt, obwohl er es für schwierig hielt, die blaue Glaswandung stets von gleicher Farbe und Durchsichtigkeit herzustellen.

Als nicht uninteressant möge hier noch der Vorschlag Martin's<sup>1)</sup> Erwähnung finden, nämlich die Radiometerflügel mit phosphorescirender Farbe versehen, um constatiren zu können, ob nach einer Vorbelichtung die Lichtmühle, in's Dunkle gebracht, stille steht oder in dem von ihr selbst beleuchteten Raume sich dreht.

### VIII. Versuche zur Messung der chemischen Intensität des Lichtes mittelst optischer Photometer.

Es mögen hier nur jene optische Photometer Erwähnung finden, welche zur Bestimmung der Intensität gewisser farbiger, bei den photographischen Processen wirksamsten Strahlen in Vorschlag gebracht wurden.

Draper<sup>2)</sup> in New-York benützte als Photometer ein pyramidenförmiges Glasgefäss, welches er mit einer blaugefärbten Flüssigkeit füllte. Durch diese Flüssigkeit hindurch wurde ein auf bestimmte Entfernung befindlicher Gegenstand beobachtet. Je stärker das Licht war, durch einen desto stärkeren Querschnitt des Gefässes konnte der Gegenstand noch gesehen werden.

Die Grösse des Querschnittes, bei welchem der Gegenstand nicht mehr gesehen werden konnte, diente als Massstab zur Beurtheilung der Menge der vom Objecte ausgesendeten blauen, also photogenisch wirksamsten Strahlen.

D. Winstansley<sup>3)</sup> (1863) benützte ein ähnliches Instrument, welches er mit ammoniakalischer Kupferlösung füllte.

Krüger's<sup>4)</sup> (1869) Photometer bestand aus einer 26 cm langen Röhre, in welche eine Anzahl blauer Gläser eingeschaltet waren, welche sich durch äussere Handgriffe parallel oder senkrecht zum Querschnitte der Röhre stellen liessen. An einem Ende der Röhre befand sich ein feststehendes dunkles Glas mit einem hellen Kreuze, am anderen Ende eine Fassung zum Anlegen des Auges.

Beim Gebrauche richtete man die Röhre gegen das Licht und untersuchte, bei welcher Anzahl der blauen Gläser das helle Kreuz eben nicht mehr sichtbar blieb.

Husnik schlug ein Photometer vor<sup>5)</sup> (1871), welches in beifolgender Skizze schematisch dargestellt ist. Es bestand aus einem länglichen (16 cm lang) viereckigen Kasten, dessen vordere offene Wand *S* durch einen Schieber *E* mehr oder weniger geschlossen werden konnte. Die Bewegung des Schiebers, welcher an seinem unteren Rande eine Scaleneintheilung trug, wurde mittelst der Schraube *t* bewerkstelligt. An der der Oeffnung gegenüberliegenden Wand *op* war auf weissem Grunde oder behufs Beurtheilung der chemisch wirksamen Strahlen auf ultramarinblauem Grunde ein schwarzer Fleck *x* angebracht. Das Bild

<sup>1)</sup> Phot. Corr. 1880, pag. 80.

<sup>2)</sup> Brit. Journal 1866, pag. 136.

<sup>3)</sup> Brit. Journal 1866, pag. 157.

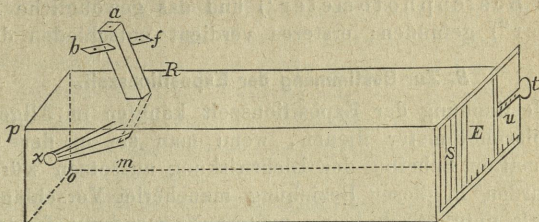
<sup>4)</sup> „Licht“, I. J., p. 98.

<sup>5)</sup> Phot. Mittheilungen VII. J., pag. 217. — Brit. Journ. 1870, pag. 616.



des Fleckes  $x$  wurde durch den schiefen Spiegel  $m$  in die Röhre  $R$  reflectirt und hiedurch dem durch die Oeffnung  $a$  sehenden Auge sichtbar.  $b$  war ein mit mehreren kleinen Oeffnungen von verschiedener Grösse versehenes Blech, welches sich senkrecht zur Röhre verschieben liess.

Fig. 110.



Husnik ging bei Construction dieses Instrumentes von dem Grundsatz aus, dass, wo das Weiss von Schwarz nicht mehr unterschieden werden kann, es für Jeden absolut dunkel ist, daher dieses ein fixer Punkt für das Photometer ist. Will man mittelst des Instrumentes beispielsweise die Helligkeit einer Wand messen, so bringt man bei  $S$  eine matte Scheibe, richtet die Oeffnung  $S$  parallel zur Wand, und indem man durch  $a$  den Fleck  $x$  beobachtet, dreht man an der Schraube  $t$  so lange, bis der Fleck  $x$  verschwindet. Der an der Scala des Schiebers  $E$  abgelesene Grad dient als Massstab zur Beurtheilung der Helligkeit der Wand. Da jedoch die Pupille sich im Dunkeln ausdehnt und nach einer Weile der Fleck wieder sichtbar werden würde, muss man durch eine im Bleche  $b$  befindliche Oeffnung sehen, damit selbst bei der grössten Ausdehnung der Pupille nicht mehr Licht einfallen könne, als die Oeffnung des Bleches es zulässt, also die Empfindlichkeit des Auges für das Licht vom Anfange der Beobachtung bis zum Verschwinden des Fleckes  $x$  gleich bleibt. Die Grösse der Oeffnungen muss bei Beurtheilung der Helligkeit mit in Rechnung genommen werden, da beim Durchsehen durch eine kleinere Oeffnung der Fleck  $x$  eher verschwindet, als beim Durchsehen durch eine grössere.

Die Verwendbarkeit des Instrumentes wurde von Grüne angezweifelt, indem die Empfindlichkeit des Auges selbst bei derselben Pupillengrösse ausserordentlich verschieden ist, eine andere bei langem Aufenthalte in finsternen Räumen, eine andere bei plötzlichem Wechsel von Licht und Dunkelheit; die Angaben derartiger Photometer, welche sich auf die Abschwächung des zu messenden Lichtes bis zum Verschwinden des Lichteindrucks basiren, sind daher nach Grüne unsicher.

## Anwendungen der photometrischen Methoden zu speciellen Zwecken.

### I. In der photographischen Praxis.

#### A. Im Copirprocess.

Im Copirprocess finden Photometer nur bei solchen Verfahren Anwendung, bei welchen das Erscheinen und Fortschreiten des entstehenden Bildes nicht durch Besichtigung controlirt werden kann. So z. B. beim Pigmentdruck wegen der schwarzen Farbe des Papiers, beim Lichtdruck,



bei der Heliogravure, Zinkographie etc., wegen der geringen Durchsichtigkeit, resp. völligen Undurchsichtigkeit der Bildunterlage, die ein Nachsehen nicht gestattet. Bei letzterem Verfahren übrigens gibt die Erfahrung genügende Anhaltspunkte bezüglich der Copirzeit, so dass gewöhnlich das Photometer nicht in Verwendung kommt.

Die ausgebreitetste Anwendung im Copirprocess haben bisher das Vogel'sche Scalenphotometer<sup>1)</sup> und das gewöhnliche Büchsenphotometer<sup>2)</sup> gefunden; ersteres verdient entschieden den Vorzug.

### B. Zur Bestimmung der Expositionszeit.

Zur Bestimmung der Expositionszeit könnten im Allgemeinen die meisten Papierphotometer dienen, wenn man sie in der Camera an Stelle der matten Scheibe der Lichtwirkung aussetzen würde.

Es wurden in dieser Beziehung mancherlei Vorschläge gemacht, die jedoch als unpraktisch keine weitere Verwendung fanden. Nähme man z. B. als Photometersubstanz Chlorsilberpapier, so würde dessen geringere Empfindlichkeit eine zu lange Exposition in der Camera erfordern, um einen sichtbaren Lichteindruck zu erhalten, unterdessen würden sich auch die Lichtverhältnisse ganz geändert haben, daher die Messung ohne Werth wäre. Nähme man empfindlichere Präparate, wie Chlor- oder Bromsilbergelatine, so müsste, da der Lichteindruck nicht unmittelbar sichtbar ist, eine Entwicklung desselben stattfinden, eine Manipulation, welche sich leicht im Atelier, aber nicht bei Draussenaufnahmen ausführen lässt. Gerade aber bei letzterer Gattung Aufnahmen wäre ein Photometer zur Bestimmung der Expositionszeit nothwendig, da dieselbe hier von so vielerlei wechselnden und schwer zu beurtheilenden Factoren bedingt wird; im Atelier, dessen Lichtverhältnisse mit Musse studirt werden, auch bis zu einem gewissen Grade nach Wunsch geregelt werden können, wird das Photometer gewöhnlich durch die praktische Erfahrung ersetzt.

Die Verwendung eines Photometers in der Camera würde übrigens noch auf eine weitere Schwierigkeit stossen. Das aufzunehmende Bild ist gewöhnlich nicht gleichmässig hell, die Einwirkung der vom Objecte ausgesendeten Strahlen auf das Photometer daher eine ganz ungleichmässige, demzufolge auch Schlüsse aus den Anzeigen des Photometers auf die Dauer der Expositionszeit in den meisten Fällen irrthümlich.

Vorschläge, welche dahin zielen, die Expositionszeit durch ein ausserhalb der Camera befindliches Photometer zu bestimmen, sind vollständig werthlos, da die Lichtverhältnisse beim aufzunehmenden, oft weit entfernten Objecte meistens ganz andere sein werden, als am Aufstellungsort der Camera.

Im Atelier wäre dies wohl zulässig, aber wie schon oben erwähnt, macht hier die Erfahrung das Photometer überflüssig.

### C. Zur Bestimmung der Lichtkraft der Linsen.

Zur Bestimmung der Lichtkraft der Linsen könnte ein Photometer an Stelle der matten Scheibe eher verwendet werden, als zur Bestim-

<sup>1)</sup> Siehe pag. 102.

<sup>2)</sup> Siehe pag. 96.



mung der Expositionszeit, da hier der Apparat gegen den Himmel oder einen beleuchteten Schirm gerichtet wird, das aufzunehmende Object daher keine weitere Rolle spielt und derlei Untersuchungen mit Musse zu Hause vorgenommen werden können.

So viel bekannt ist, war Claudet<sup>1)</sup> der Einzige, welcher ein Instrument zur Bestimmung der Lichtkraft der Linsen construirte und in Anwendung brachte. Dieses Instrument, von ihm „Dynactinometer“ genannt, bestand im Wesentlichen darin, dass sich eine mit einer Oeffnung versehene, um eine Achse drehbare Scheibe vor einer in der Camera befindlichen Daguerreotypplatte von Secunde zu Secunde in der Weise weiter schieben liess, dass Segmente der Platte allmählig 1, 2, 3 etc. Secunden belichtet wurden. Erschien nun z. B. einmal das Segment Nr. 3, das anderemal das Segment Nr. 6 beim Entwickeln, so war das Objectiv, welches das erste Resultat lieferte, doppelt so lichtstark als das andere.

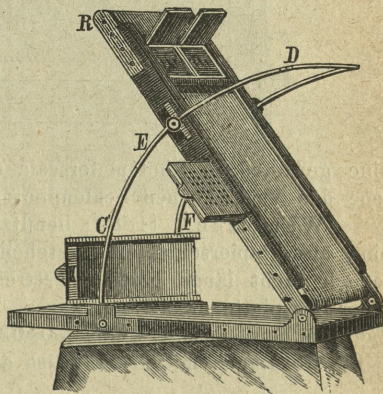
In der Praxis bedient man sich zur Bestimmung der Lichtkraft einer Linse, nicht der Photometermessungen. Man vergleicht die Linse mit anderen, deren Lichtkraft schon bekannt ist und corrigirt die durch Rechnung gefundenen Resultate mittelst einiger Probeaufnahmen.

#### D. Zur Messung der relativen Empfindlichkeit photographischer Präparate.

Man verwendet hiezu Instrumente, welche ganz analog den Photometern zur Messung der chemischen Lichtintensität mittelst photographischer Papiere (siehe diese) construiert sind; nach Warnerke's<sup>2)</sup> Vorschlag gibt man denselben den Namen „Sensitometer“. Das älteste Instrument dieser Gattung dürfte das an anderer Stelle beschriebene „Photographometer“ von Claudet<sup>3)</sup> sein, welches in den Fig. 111 und 112<sup>4)</sup> abgebildet erscheint.

Die zu prüfende Daguerreotypplatte wurde unter die mit kreisförmigen Löchern versehene, dünne Metallplatte *F* gebracht und die Belichtung durch rasches Darübergleiten der mit einer Reihe Schlitzte versehenen Metallplatte *AB* vorgenommen. Die Schlitzte correspondirten mit den Löchern der Platte *F*; ihre Längen folgten der geometrischen Progression 1 : 2 : 4 : 8 : 16 : 32 : 64. Nach der Belichtung erhielt somit Claudet sieben verschiedene Bilder, deren Intensitäten die Einwirkung des Lichtes während

Fig. 111.



<sup>1)</sup> Eder: „Handbuch der Photographie“, pag. 206.

<sup>2)</sup> Phot. News 1880, pag. 217.

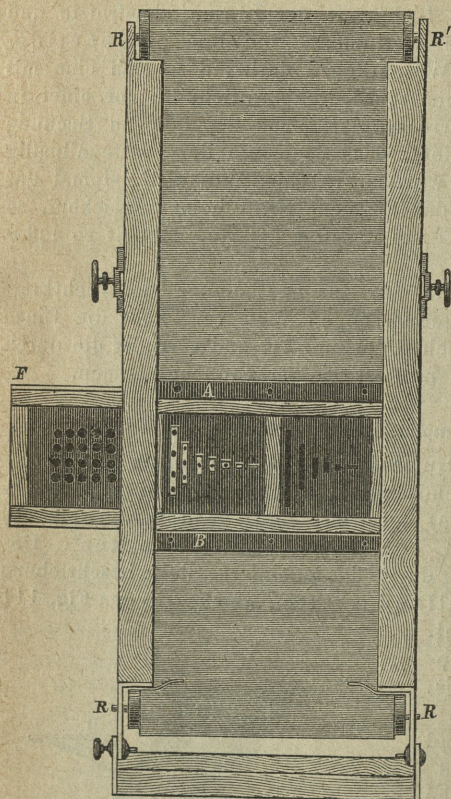
<sup>3)</sup> Siehe pag. 41.

<sup>4)</sup> Entnommen aus Eder: „Handb. der Phot.“, pag. 199 und 200.



Zeitabschnitten, welche in dem oben erwähnten Verhältniss zu einander stehen, darstellten. Zwei neben einander angebrachte derartige Vorrichtungen (Fig. 112) gestatteten die gleichzeitige Prüfung zweier verschiedener Platten.

Fig. 112.



Brice<sup>1)</sup> benützte zur Erprobung der Empfindlichkeit photographischer Präparate eine Art Scalenphotometer, welches er bei Aufnahmen in der Camera unmittelbar vor die empfindliche Platte brachte.

Die Form der auf einer Glasplatte angebrachten Scala war, abweichend von jener der gewöhnlichen Scalenphotometer, kreisförmig; die Undurchsichtigkeit nahm allmählig vom Kreisumfang gegen den Mittelpunkt zu, in welchem eine runde Stelle ganz durchsichtig verblieb. Das unter einer solchen Scala erzeugte Negativ wurde gegen den Rand hin immer schwächer, oft bis zum gänzlichen Verschwinden; je empfindlicher die Platte, desto weiter gegen den Rand hin erschien das Bild.

Wortley<sup>2)</sup> (1876) benützte zur Erprobung der Empfindlichkeit von Platten

eine gewöhnliche Photometerscala aus 16 Papierschichten, ähnlich wie jene des Vogel'schen Scalenphotometers<sup>3)</sup>.

Warnerke<sup>4)</sup> (1880) benützte zu seinem Sensitometer auch eine aus Papierschichten bestehende Photometerscala, deren Felder jedoch nicht längs eines Glasstreifens, sondern schachbrettartig auf einer Glasplatte angeordnet waren. Später (1881)<sup>5)</sup> stellte er die Scala dadurch her, dass er feines, 0.03 mm dickes Papier stufenweise von 1 bis 25 Lagen mittelst Eiweiss auf eine quadratische Glasplatte auf-

<sup>1)</sup> Eder: „Handb. der Phot.“, pag. 201.

<sup>2)</sup> Phot. News 1876, pag. 304. — Eder: „Handb. der Phot.“, pag. 201.

<sup>3)</sup> Siehe pag. 102.

<sup>4)</sup> Phot. News 1880, pag. 217. — Phot. Mittheil. Bd. 17, pag. 242. — Eder: „Handb. der Phot.“, pag. 201.

<sup>5)</sup> Phot. News 1881, pag. 75. — Brit. Journal 1881, pag. 13.

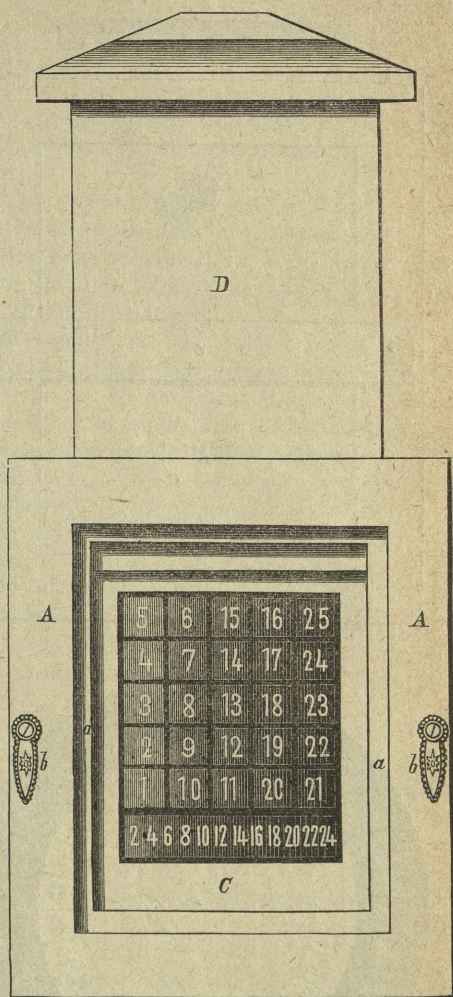


klebte, davon einen Abguss in Spence's Metall nahm und dessen Abguss als Form benützend, mittelst des Woodburydruckes Abdrücke in schwarzgefärbter Gelatine auf Glasplatten machte. Auf dieser Scala wurden dann mittelst Buchdruck hergestellte Zahlen abgeklatscht und selbe dann, um sie undurchsichtiger zu machen, bronzirt. Als Lichtquelle zur Beleuchtung der hinter der Scala befindlichen empfindlichen Platten verwendet Warnerke die im Capitel „Normal-Lichtquellen“<sup>1)</sup> schon erwähnte phosphorescirende Substanz, welche durch eine bestimmte Menge brennenden Magnesiums vorerst leuchtend gemacht wird.

Die Fig. 113 und 114 stellen Warnerke's Sensitometer dar. Eine copirahmenähnliche Vorrichtung *A* trägt an Stelle der sonst üblichen Glasscheibe eine Platte *C*, auf welcher die Scala, wie oben angegeben, durch Woodburydruck hergestellt wurde. Durch den Schieber *D* kann der Rahmen vorne geschlossen werden. Die zu untersuchende empfindliche Platte wird nach Entfernung des Deckels *E* (Fig. 114) auf die Sensitometerplatte aufgelegt und nach Schliessen des Deckels durch die Feder *e* an selbe gepresst. Die Glasplatte, welche die als Lichtquelle dienende phosphorescirende Farbe trägt, passt genau in den Falz *a* des Rahmens *A* und wird durch die Reiber *b b* festgehalten.

Beim Gebrauch des Instrumentes wird bei geschlossenem Schieber *D* die empfindliche Platte, wie oben erwähnt, eingelegt und nach dem Schliessen des Deckels *E* und des Schiebers *D* die phosphorescirende

Fig. 113.



<sup>1)</sup> Siehe pag. 7.



Platte der Einwirkung des Lichtes, eines brennenden Magnesiumbandes von  $2\frac{1}{2}$  cm Länge, welches so nahe als möglich gehalten wird, ausgesetzt. Die leuchtende Platte wird nun in das Sensitometer gebracht

Fig. 114.

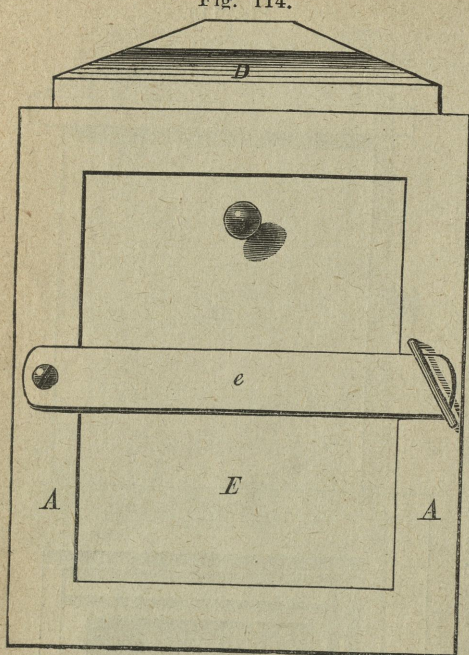
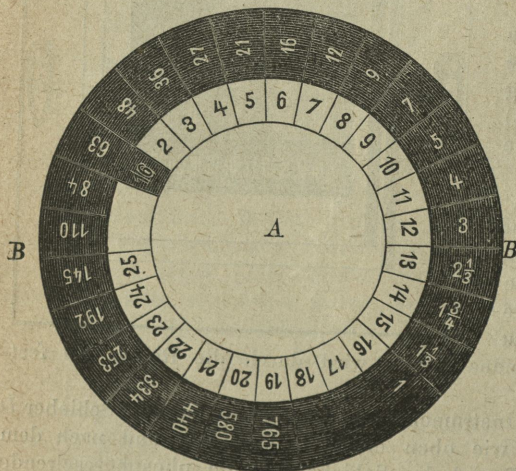


Fig. 115.



und nach Verlauf von genau 1 Minute die Exposition durch Herauschieben des Schiebers *D* bewerkstelligt. Die Exposition dauert 30 Sekunden. Die zu untersuchenden, auf ganz gleiche Weise im Sensitometer belichteten Platten werden dann gleichzeitig und so lange entwickelt, als eben noch ein Lichteindruck zum Vorschein kommt. Die höchste noch mit Bestimmtheit ablesbare Zahl gibt dann für jede Platte den entsprechenden Empfindlichkeitsgrad. Um aus denselben die Expositionsdauer für jede Plattengattung zu bestimmen, dient die jedem Sensitometer beigegebene Vorrichtung

Fig. 115. Sie besteht aus zwei um einen gemeinsamen Mittelpunkt drehbaren Cartonscheiben, deren correspondirende Segmente mit Zahlen beschrieben sind; der kleinere Kreis (*A*) hat an der der Ziffer 1 entsprechenden Stelle einen Ausschnitt, unter welchem die auf dem grösseren Kreise (*B*) befindlichen Zahlen bei der Drehung nach einander sichtbar werden (in der Figur die Zahl 16). Die Be-

deutung der Zahlen, sowie die Art, das Instrument zu gebrauchen, wird aus Folgendem ersichtlich werden. Angenommen, man hätte vier



Platten untersucht, welche nach der Entwicklung, beziehungsweise die Grade 16, 14, 13, 10 gezeigt hatten. Man dreht nun den grossen Kreis so lange, bis der höchste der gefundenen Grade, hier also 16, unter dem Ausschnitte des kleineren Kreises zu liegen kommt; sucht man nun auf der Zahlenreihe des kleinen Kreises die anderen gefundenen Grade, also hier 14, 13 und 10, so wird man ihnen entsprechend, auf dem grossen Kreise die Zahlen  $1\frac{3}{4}$ ,  $2\frac{1}{3}$ , 5 finden. Diese bedeuten, dass die Emulsion mit dem Empfindlichkeitsgrad 16,  $1\frac{3}{4}$ mal, respective  $2\frac{1}{3}$ mal, resp. 5mal empfindlicher ist als die anderen. Hätte also eine Aufnahme mit der Emulsion 16 beispielsweise 6 Secunden benöthigt, so würden unter denselben Verhältnissen die anderen Emulsionen  $10\frac{1}{2}$ " resp. 14", resp. 30" erfordern.

Wiewohl das Warnerke'sche Sensitometer gewisse Mängel zeigt, u. zw. sowohl bezüglich der dabei angewendeten phosphorescirenden Substanz<sup>1)</sup>, als auch wegen der Schwierigkeit, die Gelatinefarbe der Scala immer von gleichmässiger Qualität herzustellen<sup>2)</sup>, so genügt es doch für die gewöhnlichen Zwecke der photographischen Praxis, indem das Arbeiten mit demselben sehr bequem ist und nach Eder's<sup>3)</sup> Untersuchungen die Gleichmässigkeit verschiedener und zu verschiedenen Zeiten bezogener Sensitometer, im Allgemeinen als genügend bezeichnet werden kann. Natürlich dürften hie und da wohl auch mangelhafte Instrumente in den Handel kommen; es wäre daher jedem Käufer anzurathen, das bezogene Instrument vor dem Gebrauche mit anderen, als gut anerkannten Instrumenten zu vergleichen<sup>4)</sup>.

Die numerischen Angaben des Instrumentes jedoch, welche erkennen lassen sollen, wie viel die Platte empfindlicher sei als eine andere (siehe oben), sind nicht immer verlässlich. Es hat die Praxis zu wiederholtenmalen gezeigt, dass Platten, welche nach dem Sensitometer eine 4—5mal grössere Empfindlichkeit zeigten als andere, bei den Aufnahmen dieses Verhältniss durchaus nicht zeigten und etwa nur doppelt so empfindlich waren.

Es machen sich eben bei Beurtheilung von photographischen Aufnahmen andere Gesichtspunkte geltend, als bei Beurtheilung von Sensitometerangaben. Bei letzteren sind eben nur die schwächsten Lichteindrücke massgebend, bei ersteren hingegen die stärkeren Lichteindrücke, welche die Mittelöne des Bildes hervorbringen. Nach dem von Bunsen und Roscoe für Chlorsilberpapier und von Jannsen für Bromsilbergelatine-Platten bewiesenen Gesetz, dass die Lichtwirkungen den Licht-

<sup>1)</sup> Siehe pag. 7.

<sup>2)</sup> Stolze glaubt, dass die Herstellung einer schwarzen Gelatinefarbe von stets gleicher Farbennuance und von stets gleicher Intensität ausser dem Bereiche der Möglichkeit liege, daher Warnerke's Scala strengen Anforderungen nicht genügen könne (Phot. Wochenblatt 1881, pag. 92). Dr. Vogel fand, dass gefärbte Schichten mit zunehmender Dicke eine geänderte Durchlässigkeit für die Farben des Spectrums haben, weshalb die verschiedenen Lagen nicht Licht derselben Qualität durchlassen (Eder: „Handb. der Phot.“, pag. 202).

<sup>3)</sup> Phot. Correspondenz 1883, pag. 125.

<sup>4)</sup> Es kam ein Fall vor, dass ein von Marion aus London bezogenes Instrument eine Differenz von 5 Grad gegenüber anderen Vergleichsinstrumenten zeigte.



intensitäten nicht proportional seien, ist es wohl erklärlich, warum eine Platte, welche für schwaches Licht bedeutend empfindlicher ist als eine andere, für eine grössere Lichtintensität wohl auch bedeutend empfindlicher sein kann, aber es nicht sein muss.

Die Grade des Sensitometers lassen daher ein Urtheil über die grössere oder geringere Empfindlichkeit einer Platte gegenüber einer anderen wohl zu, daraus lässt sich jedoch nicht mit Sicherheit numerisch angeben, wie viel die fragliche Platte bei der photographischen Aufnahme empfindlicher oder unempfindlicher sein wird als eine andere.

Nach den Untersuchungen Stolze's<sup>1)</sup> zeigen die beiden Scalen des Instrumentes wesentliche Unterschiede von einander. Er bestimmte die Constanten ( $\gamma$ ) derselben<sup>2)</sup>, wobei sich folgende Werthe ergeben:

bei der Hauptscala:  $\gamma = 1.3474$ ,

„ „ Nebenscala:  $\gamma_1 = 1.2821$ .

Die diesen Constanten entsprechenden, von Stolze berechneten Werthe der einzelnen Grade, sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Tabelle XL.

Grad	Verhältnisszahlen für die Empfindlichkeit bei der		Grad	Verhältnisszahlen für die Empfindlichkeit bei der	
	Hauptscala	Nebenscala		Hauptscala	Nebenscala
1	1.347	1.282	14	65.013	32.425
2	1.815	1.644	15	87.610	41.572
3	2.446	2.108	16	118.030	53.299
4	3.296	2.702	17	159.040	68.335
5	4.441	3.464	18	214.290	87.611
6	5.984	4.442	19	288.740	112.330
7	8.063	5.694	20	398.050	144.010
8	10.864	7.301	21	524.210	184.640
9	14.540	9.360	22	706.320	236.720
10	19.724	12.001	23	951.700	303.500
11	26.577	15.386	24	1282.300	389.120
12	35.810	19.726	25	1727.900	498.890
13	48.250	25.291			

Wie man sogleich sieht, repräsentiren die zweite und dritte Columnne sehr verschiedene Werthe; aus der dritten ergibt sich beispielsweise, dass eine Platte, die Grad 25 zeigt, circa 42mal lichtempfindlicher ist als eine solche, die Grad 10 zeigt, während dasselbe Verhältniss aus der zweiten Columnne mehr als doppelt so gross, nämlich circa 88 folgt.

Der Grund des Unterschiedes zwischen beiden Scalen liegt nach Eder<sup>3)</sup> darin, dass die kleinere Scala nicht als Sensitometerscala,

<sup>1)</sup> Phot. Wochenblatt 1883, pag. 135.

<sup>2)</sup> Ueber die Methode Stolze's zur Bestimmung der Constanten bei Scalenphotometer siehe Nachtrag.

<sup>3)</sup> Photogr. Corresp. 1883, pag. 126.

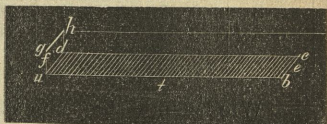


sondern als Photometerscala für den Copirprocess, wie Pigmentdruck etc. bestimmt ist. Wenn dies der Fall ist, so sollten meiner Ansicht nach, um Irrungen zu vermeiden, die Grade der Nebenscala eine andere Bezeichnung erhalten als jene der Hauptscala.

Dr. Stolze<sup>1)</sup> (1881) schlug ein Sensitometer vor, im Principe ähnlich der Vorrichtung, welche Winstanley zur Erzeugung abgetonter Streifen angab<sup>2)</sup>; nur verwendete Stolze an Stelle des Schlitzes (Fig. 50) einen Platindraht, welcher, wie im Capitel „Normal-Lichtquellen“<sup>3)</sup> erwähnt wurde, durch den Entladungsfunken eines Conductors zur Weissgluth erhitzt wird.

Man denke sich eine Trockenplatte *abcd* (Fig. 116) von 10 cm Länge und 12 cm Breite, deren eine Hälfte *cdef* lichtdicht durch eine Metallplatte verdeckt ist; genau parallel zur Seite *ad* und 1 cm (senkrecht gemessen) über ihr ist ein 2 cm langer, 0.1 mm dicker Platindraht *gh* ausgespannt. Dann gilt für die Entfernung *e* des Platindrahtes von irgend einem Punkte *t* der Trockenplatte, der um die Strecke *at* = *s* von *ad* entfernt ist, die Gleichung

Fig. 116.



$$e = \sqrt{s^2 + 1}.$$

Denkt man sich nun diese Vorrichtung in einen dunklen Kasten eingeschlossen<sup>4)</sup> und den Platindraht weissglühend gemacht, so wird die empfindliche Platte eine mit dem Wachsen der Entfernung von *od* abnehmende Belichtung erhalten. Nun verhalten sich aber die Lichtintensitäten wie die Quadrate der Abstände; setzt man daher die Lichtintensität bei *a* gleich  $\alpha$  und bei *t* gleich  $\tau$ , so erhält man:

$$\frac{\alpha}{\tau} = s^2 + 1.$$

Diese Formel gilt indessen nur für einzelne Punkte; betrachtet man die Beleuchtung der Flächen, so muss man noch in Betracht ziehen, dass der Lichtstrahl um so schräger auffällt, je weiter *t* sich von *a* entfernt. Bezeichnet man nun die Intensität für die Fläche bei *a* durch 1, bei *t* durch *T*, so erhält man

$$T = \left( \frac{1}{\sqrt{s^2 + 1}} \right).$$

Mittelst dieser Formel hat Dr. Stolze nachfolgende Tabelle für verschiedene Werthe von *s* zwischen 0 und 10 berechnet.

<sup>1)</sup> Photogr. Wochenblatt 1881, pag. 77 und 92. — Brit. Journ. of Phot. 1881, pag. 447 und 459.

<sup>2)</sup> Siehe pag. 87.

<sup>3)</sup> Siehe pag. 9.

<sup>4)</sup> Daher Wände zur Vermeidung von schädlichen Reflexen mit schwarzem Sammt gefüttert sind.



Tabelle XLI.

$s$	$T$	$s$	$T$	$s$	$T$	$s$	$T$
0·0	1·000	0·0	0·354	2·0	0·089	4·0	0·014
0·1	0·985	1·1	0·302	2·2	0·071	4·5	0·010
0·2	0·943	1·2	0·282	2·4	0·057	5·0	0·008
0·3	0·875	1·3	0·227	2·6	0·046	5·5	0·006
0·4	0·800	1·4	0·196	2·8	0·038	6·0	0·004
0·5	0·715	1·5	0·171	3·0	0·032	6·5	0·004
0·6	0·630	1·6	0·149	3·2	0·027	7	0·003
0·7	0·550	1·7	0·130	3·4	0·022	8	0·002
0·8	0·476	1·8	0·111	3·6	0·019	9	0·001
0·9	0·411	1·9	0·098	3·8	0·016	10	0·001

Wie man sieht, nimmt  $T$  sehr schnell ab und wird schon für  $s = 2$  weniger als ein Zehntel der Intensität, die es für  $s = 0$  hatte; für  $s = 10$  aber ist es noch nicht ein Tausendstel dieses Werthes. Hieraus ergibt sich aber, dass die Emulsionsplatte  $abcd$  auf der dem Lichte ausgesetzten Hälfte  $abef$  so beleuchtet wird, dass die stärkste Beleuchtung bei  $af$  stattfindet, die dann ganz allmählig bis nach  $be$  hin abnimmt. Entwickelt man die Platte, so wird eine Hälfte  $efdc$  ganz ohne Lichteindruck sein, und indem man mit dem Auge verfolgt, wie weit die Trennung dieser beiden Hälften sichtbar ist, wird man sehr genau den Punkt finden, bis zu welchem eine Lichtwirkung stattgefunden hat. Ist nun die Metallplatte  $ed-fe$  in Centimeter und Millimeter von  $f$  nach  $e$  getheilt, so sieht man leicht, bei welcher Grösse von  $s$  ein Lichteindruck noch stattfand. Hat man in dieser Weise zwei Platten, die mit verschiedenen Emulsionen präparirt waren, untersucht, und für die eine als Grenze der Lichtwirkung  $s$ , für die andere  $s_1$  gefunden, so braucht man nur aus obiger Tabelle die zugehörigen  $T$  und  $T_1$  zu suchen; dann verhalten sich die Empfindlichkeiten ( $E$  und  $E_1$ ).

$$\frac{E}{E_1} = \frac{T_1}{T}$$

oder falls man das Resultat berechnen wollte:

$$\frac{E}{E_1} = \left( \frac{\sqrt{s^2 + 1}}{\sqrt{s_1^2 + 1}} \right).$$

Stolze's Vorschlag praktisch verwirklicht und bezüglich der Lichtquelle entsprechend modificirt<sup>1)</sup>, dürfte ein Instrument geben, welches, wenn vielleicht nicht an Einfachheit, doch an Genauigkeit die meisten der gebräuchlichen Sensitometer übertreffen dürfte.

Janssen<sup>2)</sup> (1881) basirte sein „Photographisches Photometer“ auf ein ähnliches Princip, wie jenes des „Photographometers“ Claudet's. Janssen's Instrument besteht im Wesentlichen aus einem

<sup>1)</sup> Siehe pag. 12.

<sup>2)</sup> Moniteur de la Phot. 1881, pag. 91. — Eder: „Handb. der Photogr.“ pag. 200.



Rahmen zur Aufnahme der empfindlichen Platte, vor welcher mit gleichförmiger und gemessener Bewegung eine mit einer Oeffnung versehene Verschlussvorrichtung vorbeiführt. Die Raschheit der Bewegung und die Form der Oeffnung variiren je nach den Resultaten, welche man erlangen will.

Die Bewegung des Verschlusses wird gleichförmig erhalten, und zwar durch ein Uhrwerk für die langsamen Bewegungen, oder durch Federkraft, welche unter speciellen Bedingungen wirkt, für rasche Bewegungen. Im letzteren Falle wird die Raschheit durch ein Diapason gemessen.

Wenn die Oeffnung des Verschlusses rechteckig ist, wird man auf der empfindlichen Platte einen völlig gleichmässigen Ton erhalten, wenn aber die Oeffnung die Form eines Dreieckes mit vertical gestellter Basis hat, wird der Ton der Platte von der, der Basis des Dreieckes entsprechenden Seite gegen die Spitze zu abnehmen; die Dunkelheit auf der Seite der Basis wird, wie erklärlich, um so intensiver sein, je grösser diese Basis war.

Aus den mittelst Belichtung durch vorübereilende dreieckige Oeffnungen erhaltenen abgetonten Platten lässt sich nun constantiren, dass die Undurchsichtigkeit des photographischen Bildes nicht proportional der Zunahme der Lichtwirkung wächst<sup>1)</sup>, denn wenn man zwei, unter völlig gleichen Bedingungen erhaltene abgetönte Platten in entgegengesetzter Lage auf einander legt, so bemerkt man in der Durchsicht, dass der Ton nicht ein gleichmässiger ist, sondern dass sich eine Zunahme der Undurchsichtigkeit gegen die Mitte zu zeigt, dass also die Lichtwirkung nicht so rasch wie die Lichtintensität zunimmt.

Anderseits lässt sich mit Janssen's Sensitometer auch nachweisen, dass, wenn die durch die Lichteinwirkung auf Platten von gleicher Empfindlichkeit hervorgebrachten Schwärzungen gleiche Undurchsichtigkeit besitzen, die Lichtintensitäten, welche sie hervorgebracht haben, einander gleich sein müssen, oder in anderen Worten: Gleichen Producten der Lichtstärke und Insolationsdauer entsprechen gleiche Dichten der auf Platten<sup>1)</sup> gleicher Empfindlichkeit hervorgebrachten Schwärzungen.

Janssen hat die Richtigkeit dieses Principes durch Versuche mit Gelatine-Emulsionsplatten constatirt. Er verfuhr hiebei folgendermassen: Die Gelatineplatte befand sich in verticaler Stellung auf 0.79 m Entfernung von einer brennenden Normalkerze und war durch eine Reihe Schirme von ungleicher Höhe verdeckt. Durch successives Herablassen derselben erhielten die einzelnen horizontalen Zonen der Platte Belichtungen von 4,  $4\frac{1}{2}$ , 5,  $5\frac{1}{2}$  und 6 Secunden. Die Lichtquelle wurde hierauf auf die doppelte Entfernung, d. h. auf 1.58 m gestellt und das Experiment mit einer zweiten Platte von gleicher Empfindlichkeit, wie die zuerst verwendete, wiederholt, wobei jetzt, der doppelt

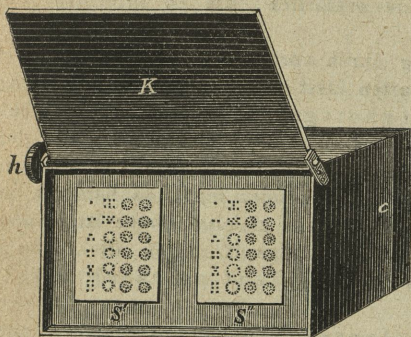
<sup>1)</sup> Vergleiche hierüber die von Bunsen und Roscoe mit Bezug auf Chlorsilber gefundenen Gesetze, pag. 43 u. ff.



so grossen Entfernung der Lichtquelle entsprechend, die Platte viermal längere Belichtungen, nämlich von 16, 18, 20, 22 und 24 Secunden erhielt. Die zwei Platten gleichzeitig entwickelt, gaben zwei vollständig gleiche Tonscalen; es übte also die erste Lichtquelle dieselbe Wirkung aus, wie die auf  $\frac{1}{4}$  verminderte Lichtquelle während der Zeit = 4.

Um mittelst Janssen's Sensitometer die Empfindlichkeiten der Platten mit einander zu vergleichen, braucht man sie nur unter ganz gleichen Verhältnissen mit derselben Dreiecköffnung zu belichten; die Punkte gleicher photographischer Wirkung werden dann gesucht und aus den Breitendimensionen des Dreieckes in verticaler Richtung gemessen, an den correspondirenden Stellen lässt sich das Verhältniss der Empfindlichkeiten ableiten. Sie verhalten sich nämlich zu einander wie umgekehrt die ihnen entsprechenden Breitendimensionen des Dreieckes.

Fig. 117.



Dr. Vogel's<sup>1)</sup> (1882)

#### Röhrensensitometer

(Fig. 117) ist eine Modification des Taylor'schen Photometers (s. Fig. 76); zwei derlei Instrumente sind zu einem

Doppelinstrument vereinigt, welches durch die Klappe *k* geöffnet und geschlossen werden kann. Die Zahl der Röhren beträgt 24, die in vier Reihen zu je sechs neben einander liegen. Die Oeffnungen in den Kupferplatten *S'* und *S''* über den Röhren haben

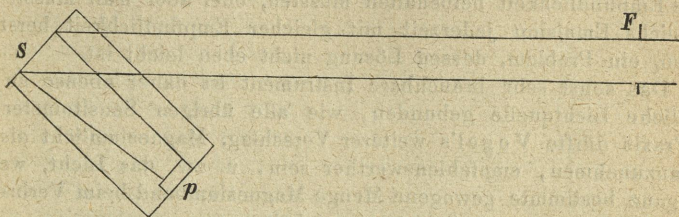
einen Durchmesser von  $\frac{3}{4}$  mm; ihre Zahl wächst entsprechend der Röhrenzahl von 1 bis 24. Die entgegengesetzten, den empfindlichen Platten zugewendeten Enden der Röhren sind durch eine gemeinschaftliche Platte abgeschlossen, in welcher den Röhrenöffnungen entsprechende Zahlen eingeschnitten sind, welche die Anzahl der auf der anderen Seite befindlichen Löcher anzeigen. Diese Zahlen bilden sich bei der Belichtung auf die empfindlichen Platten mehr oder weniger ab; die höchste auf jeder Platte noch sichtbare Zahl dient als Massstab zum Vergleiche der Empfindlichkeit. Die zu prüfenden Platten werden in den rückwärtigen cassettenartigen Theil des Photometers gelegt, gleichzeitig belichtet (durch Oeffnen des Deckels *k*), entwickelt und fixirt. Da die Helligkeiten am Ende der Röhren im arithmetischen Verhältniss steigen, geben die auf den zwei Platten sichtbar gewordenen Zahlen das umgekehrte Verhältniss der Empfindlichkeit der Platten. Die Belichtung der Platten muss aus leicht begreiflichen Gründen und auf eine gleichmässig erhellte Fläche stattfinden.

<sup>1)</sup> Phot. Mittheilungen 18. Jahrg. pag. 265 und Dr. Eder: „Lehrbuch der Phot.“ pag. 202.



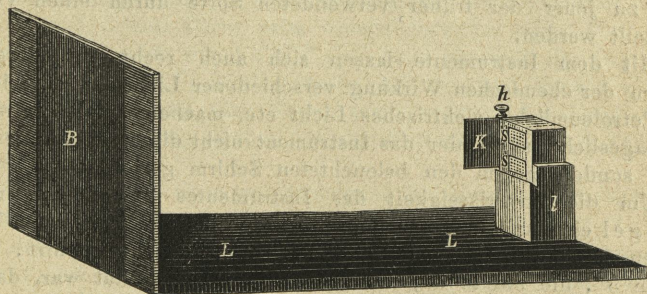
Da das Himmelsgewölbe besonders bei Bewölkung nicht überall absolut gleich hell ist, dessen Licht überdies zu kräftig auf die zu untersuchenden Gelatine-Emulsionsplatten wirkte <sup>1)</sup>, musste Vogel die ursprüngliche Idee, mit dem Himmelslicht direct zu belichten, ganz aufgeben und wählte statt dessen einen mit weissem photographischen Rohpapier überzogenen Reflectorschirm <sup>2)</sup>. Er stellte denselben *S* (Fig. 118)

Fig. 118.



in hinreichender Entfernung einem nach dem freien Himmel sich öffnenden Fenster *F* gegenüber; die Grösse des Schirmes betrug 40 cm in Quadrat, dessen unveränderliche Entfernung vom Sensitometer betrug 1 m. Schirm und Instrument wurden auf ein gemeinsames Brett *L* (Fig. 119) ein für allemal befestigt.

Fig. 119.



Die Verwendung des reflectirten Himmelslichtes als Lichtquelle dürfte die praktische Verwerthung des Instrumentes als Sensitometer sehr erschweren. Nicht nur, dass man für seine Experimente an klare wolkenlose Tage und sogar auf wenige Stunden des Tages beschränkt

<sup>1)</sup> Eine Dämpfung des Lichtes durch matte Scheiben ist nicht zulässig, weil letztere nicht gleichmässig herzustellen sind.

<sup>2)</sup> Dr. Vogel wählte zum Ueberziehen des Reflectors deshalb photographisches Rohpapier, weil dieses das weisseste und auch reinste Papier des Handels ist. Schumann hält photographisches Rohpapier nicht für einen so guten Reflector, als man glauben sollte, da abgesehen von den Veränderungen, welche auch dieses Papier mit der Zeit erfährt, seine Oberfläche nicht immer vollkommen gleichartig und rein weiss ist (Photogr. Archiv 1882, pag. 217). Dr. Stolze würde aus ähnlichen Gründen eine auf Glas gegossene und abgezogene Fläche von Alabastergyps als Reflectorschirm vorziehen, weil sie reiner, weiss und besser reflectirend ist, als bestes Papier. (Phot. Wochenblatt 1882, pag. 53.).



ist, sondern es tritt bei Empfindlichkeits-Untersuchungen in weiter abstehenden Zeitperioden der Uebelstand ein, dass man zur Beurtheilung der Empfindlichkeit einer oder der anderen Plattensorte gleichzeitig eine Vergleichsplatte von einer Emulsion von angenommener Normalempfindlichkeit mit exponiren muss. Dies setzt aber voraus, dass man entweder mit einer und derselben Emulsion einen grösseren Vorrath von Vergleichsplatten präparirt, welche überdies für längere Zeit eine constante Empfindlichkeit beibehalten müssten, oder aber man müsste eine Vergleichs-Emulsion jederzeit mit gleicher Empfindlichkeit herstellen können, ein Problem, dessen Lösung nicht eben leicht ist.

Das sonst sehr brauchbare Instrument ist daher ebenso an eine künstliche Lichtquelle gebunden, wie alle übrigen Sensitometer; für die Praxis dürfte Vogel's weiterer Vorschlag, Magnesiumlicht als Einheit anzunehmen, empfehlenswerther sein, u. zw. das Licht, welches eine ganz bestimmte gewogene Menge Magnesiumband beim Verbrennen in 1 m Entfernung vom Schirm entwickelt.

Dr. Vogel verwendet das Sensitometer auch als Photometer zur Messung der chemischen Intensität des Lichtes überhaupt.

Zu diesem Zwecke bedarf man einer Anzahl Platten gleicher Empfindlichkeit, die man zu den verschiedenen Tagesstunden exponirt und unter gleichen Verhältnissen entwickelt<sup>1)</sup>. Geht man zu einer anderen Plattensorte über, so muss das Verhältniss der Empfindlichkeit derselben zu jener der früher verwendeten Sorte durch einen Versuch festgestellt werden.

Mit dem Instrumente lassen sich auch recht gut Vergleiche zwischen der chemischen Wirkung verschiedener Lichtquellen, wie Gaslicht, Petroleumlicht, elektrisches Licht etc. machen; hiebei wird, wie beim Tageslicht, auch hier das Instrument nicht direct gegen die Lichtquelle, sondern gegen den beleuchteten Schirm gerichtet.

Um die Zuverlässigkeit des Instrumentes zu prüfen, machte Dr. Vogel eine Anzahl Versuche. So wurden bei gleichmässigem Wetter zwischen 12 und 1 Uhr am 20. Jänner drei Platten exponirt, u. zw. die eine 3", die zweite 6", die dritte 9". Das Resultat war, dass bei der letzten die Zahl 2, bei der zweiten die Zahl 4, und bei der dritten die Zahl 6 erschien. Hieraus erhellt die Zulässigkeit des Gesetzes: Unter sonst gleichen Umständen verhalten sich die erschienenen Zahlen umgekehrt wie die Expositionszeiten, oder bei gleichen Expositionszeiten umgekehrt wie die Lichtstärken.

Dr. Stolze<sup>2)</sup> (1883) gab in letzter Zeit eine neue Methode zur Bestimmung der Empfindlichkeit photographischer Platten mittelst des Sensitometers an. Er ging dabei von der Ansicht aus, dass alle bis-

<sup>1)</sup> Die Beurtheilung der auf den Platten erschienenen Zahlen soll nach Dr. Vogel direct nach dem Entwickeln (also vor dem Fixiren) vorgenommen werden. Man lässt den Oxalatentwickler 3 Minuten wirken, wäscht dann rasch ab und beleuchtet dann die Platte grell mit einer Lampe, über welche man einen undurchsichtigen Blechschirm gestülpt hat, so dass kein Licht der Lampe direct in die Augen, desto mehr aber auf die Platte fällt.

<sup>2)</sup> Phot. Wochenblatt 1883, pag. 17.



herigen Sensitometer, welche auf Beurtheilung der Empfindlichkeit einer Platte nach der geringsten Lichtmenge, welche einen sichtbaren Eindruck noch einzuleiten vermag, keinen wahren Massstab für die factische Empfindlichkeit und noch weniger für die Qualität (nämlich ob hart oder weich arbeitend) einer Emulsion zu geben im Stande sind<sup>1)</sup>.

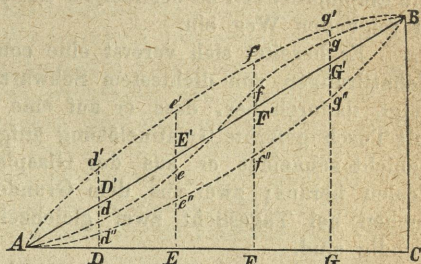
Eine bildliche Darstellung

Fig. 120.

der möglichen Wirkungen, welche eine und dieselbe Lichtintensität auf verschiedenen

Platten hervorbringen kann, wird dies deutlich machen. Auf der Linie  $AC$  (Fig. 119) seien die wirksamsten Lichtstärken  $AD$ ,  $AE$ ,  $AF$ ,  $AG$ ,  $AC$  von  $A$  als Nullpunkt aus als Abscissen aufgetragen, während die in den Punkten  $D$ ,  $E$ ,  $F$ ,  $G$ ,  $C$  errichteten Ordinaten die zugehörige photographische Wirkung repräsentiren.

Wäre nun die photographische Wirkung der Lichtstärke proportional, so müssten die Endpunkte der Ordinaten in einer geraden Linie  $AD'E'F'G'B$  liegen. Dieser Fall tritt aber bekanntlich nicht ein; es werden vielmehr, wenn  $CB$  die der Lichtintensität  $AC$  entsprechende photographische Wirkung darstellt, die Verbindungslinie der Punkte  $A$  und  $B$  eine Curve sein, welche entweder wie  $Ad''e''f''g''B$  ganz unterhalb, oder wie  $Ad'e'f'g'B$  ganz oberhalb der Geraden  $AB$  liegt, oder wie  $AdefgB$  die Gerade  $AB$  in einem Punkte schneidet, oder endlich sie kann eine Curve sein, welche die Gerade  $AB$  in mehreren Punkten schneidet. Aus der Betrachtung dieser Curven ersieht man:



1. Dass die denselben entsprechenden Emulsionen (bei einer Maximallichtstärke  $= AC$ ) folgende Eigenschaften besitzen würden.  $Ad''e''f''g''B$  würde die schwächsten Lichter (in der Nähe von  $A$ ) sehr wenig angemessen und viel zu schwach wiedergeben, die hellsten Lichter (bis  $B$ ) dagegen würden in der Photographie viel stärker zu unterscheiden sein als in Wirklichkeit, d. h. eine solche Emulsion würde brillant, dabei hart arbeiten. Eine Emulsion mit der Curve  $A'd'e'f'g'B$  würde zwar die tiefsten Schatten sehr stark differentiren, die höchsten Lichter aber fast gar nicht, d. h. sie würde zwar detailreiche Schatten, aber sonst monotone Negative geben. Eine Emulsion von der Curve  $AdefgB$  würde die Mängel beider Emulsionen, eine solche von verkehrter Krümmung, nämlich der untere Zweig ober  $AB$ , der obere unter  $AB$  liegend, wäre vielleicht die vortheilhafteste von allen vier.

2. Dass die Curven, welche die Empfindlichkeit von vier, in ihrer photographischen Brauchbarkeit ganz verschiedenen Emulsionen darstellen, für die schwächste (bei  $A$ ) und stärkste Lichtintensität (bei  $B$ ) demnach identische oder nahezu identische Resultate geben, d. h. im Sensitometer denselben Empfindlichkeitsgrad zeigen können.

<sup>1)</sup> Siehe hierüber auch pag. 174.



Es geben also die Sensitometerangaben, wie schon oben erwähnt wurde, nicht immer einen sichern Anhaltspunkt für die photographische Brauchbarkeit einer Emulsion.

Dr. Stolze will daher als Kriterium der Empfindlichkeit nicht die schwächste Lichtwirkung benützen, sondern eine mittlere Lichtwirkung (einen Mittelton) an dessen Stelle setzen, um an ihrer Lage die Empfindlichkeit zu bestimmen. Zur Erreichung dieses Zweckes schlägt er folgenden Weg ein.

Er bereitet sich vorerst eine continuirliche Tonscala, welche alle Schattirungen von dichtestem Schwarz bis zur vollen Durchsichtigkeit zeigt, dadurch her, dass er auf eine schiefgestellte Spiegelplatte eine mit Tusch gefärbte Gelatinelösung aufgiesst<sup>1)</sup>. Nach dem Trocknen der Schicht schneidet er aus der Glasplatte zwei vollkommen identische Scalen heraus; zwei aus dem Grunde, weil bei vergleichenden Versuchen bei Tageslicht zwei gleichzeitig wirkende Instrumente nothwendig sind.

Um diese Scalen benützen zu können, müssen die Grössen der Lichtschwächung für die verschiedenen Punkte derselben vorerst bestimmt werden. Angenommen, es sei ein solcher Punkt vom Nullpunkt der Scala, wo keine Abschwächung stattfindet, nur die Strecke  $l$  entfernt; verbrennt man nun in bestimmter Distanz von der Scala zwei verschiedene Mengen  $m$  und  $M$  Magnesiumdraht (deren Lichtstärken mit genügender Genauigkeit den verbrannten Mengen proportional gesetzt werden können) und constatirt den Abstand  $L$ , der Stelle vom Nullpunkt, wo bei der Lichtmenge  $M$  dieselbe Wirkung stattgefunden hat, wie bei der Lichtmenge  $m$  an der durch den Abstand  $l$  bezeichneten Stelle, so ergibt sich durch einfache Rechnung für die gesuchte Lichtschwächung  $A_l$ :

$$A_l = \left( \frac{m}{M} \right)^{\frac{l}{L-l}}$$

bezeichnet nur darin  $l$  die halbe Länge der Scala, so gilt der Werth des Absorptionscoefficienten für den Punkt der Scala, wo genau die

<sup>1)</sup> Hiebei verfährt Dr. Stolze folgendermassen: Er umgibt eine 22 cm lange und 12 cm breite Krystallglasplatte mit einem 1.5 cm hohen Papierrande (mit Kleister geklebt) oder Holzrande und legt sie mit der einen langen Kante auf eine gut nivellirte Unterlage, während die gegenüberliegende durch ein untergeschobenes Klötzchen genau um 1 cm gehoben wird. Er löst nun durch Wärme in 40 Theile Wasser 1 Theil Heinrich's Gelatine und setzt ihr so viel fein geriebene chinesische Tusche zu, dass eine 1 cm dicke Schicht in der Durchsicht eben tintenschwarz erscheint. Jetzt fügt er der Lösung unter starkem Rühren vorsichtig so lange concentrirte Alaunlösung zu, bis sie eben zu erstarren beginnt und verflüssigt sie unter Erwärmen wieder durch Zusatz von Eisessig. Um beim Erstarren der Schicht ein Abspringen der Gelatine zu vermeiden, fügt er ihr noch  $\frac{1}{2}$  Theil Zucker in möglichst wenig Wasser gelöst bei oder verschiebt die Färbung der Masse durch die Tusche bis zu diesem Zeitpunkt. Die so zubereitete Gelatinelösung giesst er nun unter Vermeidung von Luftblasen durch ein Musselinsieb auf die schräggestellte, wenig erwärmte Glasplatte, lässt sie erstarren und trocknet sie dann staubfrei. Aus einer solchen Platte schneidet er dann zwei Scalen von 10 cm Länge und Breite heraus. Vor dem Zerschneiden empfiehlt er, die Platte mit Rohcollodion zu übergiessen, um sie gegen den Einfluss der Feuchtigkeit zu schützen.



mittlere Lichtwirkung stattfindet. Für jeden anderen Punkt in der Entfernung  $\lambda$  vom Nullpunkt wird sein:

$$A_{\lambda} = \left( \frac{m}{M} \right)^{\frac{\lambda}{L-l}} = (A_l)^{\frac{\lambda}{l}}$$

Mit Hilfe dieser Formel lässt sich leicht eine Tabelle berechnen, aus der sich die Werthe in jedem einzelnen Falle einfach ablesen lassen. Unter der auf die eben beschriebene Weise hergestellten Scala<sup>1)</sup> wird nun ähnlich, wie es bei Warnerke's Instrument geschieht, die zu prüfende Platte in einer angemessenen Vorrichtung belichtet, wobei die Wahl der Lichtquelle ebenso willkürlich wie dort ist, falls man nur die Umstände und Bedingungen der Belichtung genau feststellt und sich hütet, die Resultate mit den bei anderen Methoden gewonnenen zu vergleichen. Am Einfachsten wird nach Stolze wohl immer die Benützung einer bestimmten Menge in bestimmter Distanz verbrannten Magnesiumdrahtes sein, während Tageslicht für vergleichende Versuche jedenfalls zwei gleichzeitig wirkende correspondirende Instrumente erfordert.

Wenn nun in solcher Weise eine Platte belichtet und mit einem bestimmten Normalentwickler hervorgerufen ist, so wird sie das Bild dieser Scala repräsentiren, welche zwar gleichfalls vom hellsten Weiss bis zum Schwarzgrau reicht, aber nur nicht mehr der Forderung entspricht, dass, vom reinen Weiss ab gerechnet, die Lichtabschwächung proportional sei. Je nach der Qualität der Emulsion wird sich vielmehr dies Verhältniss verändern; es wird ausserdem die erste Lichtwirkung an sehr verschiedenen Stellen beginnen und überhaupt alle möglichen Variationen zeigen. Um dies festzustellen, benützt Dr. Stolze eine Vergleichsscala (Positivscala), welche zwar der ursprünglichen Transparentscala (Negativscala) entsprechend sein muss, aber, da sie für die Aufsicht berechnet ist, so erzeugt wird, dass die gefärbte Gelatineschicht nur halb so dick ist, als bei der Negativscala<sup>2)</sup>. Ueberzieht man die Positivscala mit einer gut deckenden weissen Farbe, so wird sie, durch das Glas in der Aufsicht betrachtet, alle Abstufungen von Hell und Dunkel genau wie die Negativscala zeigen, da das Licht, indem es die Schicht zweimal passiren muss, genau gleich dick absorbirende Schichten zu durchdringen hat, als bei jener.

<sup>1)</sup> Diese Gattung Scalen werden ebenso wie jene Warnerke's keine constante Dichtigkeit besitzen, da genaue Mischungsverhältnisse zwischen Gelatine und Tusch schwer einzuhalten sein werden, überdies diese Substanzen in sehr verschiedenen Qualitäten in Handel kommen. Dies thut indessen der Brauchbarkeit der mit einem und demselben Instrumente gemachten Beobachtungen keinen Eintrag, nur dürften derlei Instrumente, streng genommen, ebenso wenig wie Warnerke's Sensitometer als „Normal-Sensitometer“ angesehen werden. Wohl könnten aber die Angaben derselben auf irgend ein allgemein anerkanntes „Normal-Instrument“ bezogen, respective die möglichst uniform hergestellten Scalen durch Vergleichung mit der Scala eines Normalinstrumentes mit den nöthigen Correctionscoefficienten versehen werden.

<sup>2)</sup> Die Positivscala wird analog der Negativscala hergestellt, nur darf hier das Ende der geeigneten Glasplatte nur um einen halben Centimeter gehoben werden.



Mit der Positivscala wird nun das auf der zu prüfenden Platte erzeugte Bild (entweder vor oder nach dem Fixiren) verglichen. Hiezu bringt man die Positivscala so neben das Bild, dass die Lichtabstufungen in derselben Richtung laufen und dass der Mittelton der Scala (bei der Länge  $l$ ), der ein- für allemal markirt ist, genau neben dem entsprechenden Ton der Copie zu liegen kommt. Indem man nun dann die Positivscala, ohne sie seitlich zu verrücken, dreht, sucht man sie in eine Lage zu bringen, bei der auch die übrigen Töne vom Hellsten zum Dunkelsten möglichst vollständig an die entsprechenden des Bildes stossen. Je vollständiger und mit je geringerer Drehung dies möglich ist, um so besser ist die Emulsion in Bezug auf Wiedergabe der Lichtverhältnisse; je näher andererseits der Mittelton des Bildes seiner geometrischen Mitte und damit der weissen Seite rückt, um so höher ist die Empfindlichkeit der Emulsion, die sich zahlenmässig bestimmen lässt, indem man mit dem Abstände dieses Punktes vom dunklen Ende des Bildes in die berechnete Tabelle eingeht und die danebenstehende Zahl, die nun nicht mehr Lichtabschwächung, sondern die allgemeine Empfindlichkeit bedeutet, herausgreift. Diese hat natürlich nur eine relative Bedeutung; einen praktischen Werth erhält sie dann, wenn sie mit der für ein anderes Präparat gewonnenen Zahl verglichen wird.

Der Hauptnutzen dieses Verfahrens liegt nach Dr. Stolze darin, dass man damit mit Leichtigkeit den generellen Verlauf der die inneren Empfindlichkeitsverhältnisse der Emulsion repräsentirenden Curve bestimmen kann. Will man für irgend zwei Lichtstärken untersuchen, wie weit die Emulsion die zwischen ihnen und zu beiden Seiten derselben liegenden Töne wiedergibt, so braucht man nur die entsprechenden beiden Schattentinten der Scala mit denen der Platte zur Deckung zu bringen und nun zu sehen, in wie weit die übrigen stimmen. Liegen beispielsweise die Mitteltöne zwischen jenen beiden näher an dem helleren, als auf der Scala, so bedeutet dies, dass die Curve der Emulsion auf dieser Stelle unterhalb der geraden Linie  $AB$  (s. Fig. 120) liegt; rücken die dunklen Schattentöne plötzlich dicht zusammen, so senkt sich die Curve zur Horizontalen, wie  $f'g'B$  oder  $fgB$ , und es ist Gefahr der Solarisation <sup>1)</sup> vorhanden; nehmen die hellsten Töne langsamer zu, als bei der Scala, so liegt die Curve unterhalb  $AB$  wie  $Ade$  oder  $A d'' e''$ ; mit einem Worte, man erhält eine generelle Anschauung von

<sup>1)</sup> Für jede Emulsion tritt bei wachsender Lichtintensität ein Punkt ein, wo die Intensität des Bildes nicht mehr zu, sondern abnimmt, eine Erscheinung, die, wie bekannt, mit dem Namen Solarisation bezeichnet wird. Es ergibt sich hieraus, dass die Curve einer jeden Emulsion, wenn man  $AC$  (s. Fig. 120) nur gross genug nimmt, zuletzt, ähnlich wie der letzte Theil von  $A d' e' f' g' B$  gegen  $AB$  gekrümmt sein muss, ja dass diese Curve, weiter verfolgt, sogar zuletzt sich der Linie  $AC$  wieder nähern wird. Daraus folgt denn, dass bei allen Emulsionen, die für ein angemessenes grosses  $AC$  schon eine Verflachung des Endtheiles der Curve zeigen, wie  $A d' e' f' g' B$  oder  $A defgB$ , der Punkt der Solarisation vermuthlich zu nahe an der brauchbaren Scala liegt, um eine solche Emulsion noch empfehlenswerth erscheinen zu lassen. Läuft dagegen die Curve steil aus, wie bei  $A d'' e'' f' g'' B$  oder bei der  $A defgB$  entgegengesetzten, so liegt der Punkt der Solarisation bestimmt noch weit entfernt und das Präparat ist frei von dieser Gefahr.



der Leistungsfähigkeit der Emulsion, wie sie auf keine andere Weise gewonnen werden kann. Ja man kann sogar eine Curve, wie die auf der Fig. 120 (pag. 181) mit grosser Genauigkeit bestimmen. Misst man nämlich die Strecke vom Beginn der Lichtwirkung bis zur dunkelsten Färbung und trägt sie als horizontale Basis entsprechend  $AC$  auf, sucht man dann auf der Platte die Färbungen auf, welche denen der Positivscala an den Punkten 1, 2, 3, 4 .. cm entsprechen, und markirt ihre Orte auf der horizontalen Basis, so braucht man diesen Punkten auf der Basis nur Senkrechte von der Länge 1, 2, 3, 4 .. cm zu errichten und ihre Endpunkte durch eine Curve zu verbinden, um die Aufgabe zu lösen.

Bei allen diesen Proceduren sind Messungen auf der copirten Platte nothwendig. Um diese zu erleichtern, könnte man nach Dr. Stolze ein- für allemal einen Massstab von 0—10 cm, in Millimeter getheilt, auf der Negativscala anbringen, der dann mitcopiren würde. Da indessen durch die weiss bleibenden Linien leicht die richtige Beurtheilung der Schattentöne beeinträchtigt werden kann, so hält es Stolze für besser, auf der Negativscala nur Anfang, Mitte und Ende durch eine Linie zu markiren und im einzelnen Falle einen kleinen, bis auf halbe Millimeter getheilten Elfenbeinmassstab zu benützen.

## II. Zu meteorologischen Beobachtungen.

Ausser Bunsen's und Roscoe's Chlorknallgas-Photometer und Normalfarben-Photometer und Marchand's Photantitupimeter sind die im Vorigen beschriebenen verschiedenen Instrumente als Photometer bei meteorologischen Beobachtungen nicht über das Stadium des Vorschlages oder des Versuches hinausgekommen.

Das Chlorknallgas-Photometer wurde nur von seinen Erfindern angewendet, wegen seiner Gefährlichkeit und umständlichen Behandlung aber später von denselben wieder aufgegeben<sup>1)</sup>. Marchand's Photantitupimeter konnte sich auch keinen Eingang in die Praxis verschaffen, obwohl das Instrument recht brauchbar sein dürfte, soferne man bei den Ablesungen die durch die wechselnde Concentration und allmälige Erschöpfung der Lösung, sowie durch den Einfluss der Temperatur auf das lichtempfindliche Gemenge hervorgebrachten Störungen im Gange des Instrumentes in Rechnung zieht, wie dies Dr. Eder bei seinem Oxalatphotometer gethan hat.

Bunsen's und Roscoe's Normalfarben-Photometer ist das einfachste und relativ wichtigste, indem sich kein lichtabsorbirendes Glas zwischen den Lichtstrahlen und das empfindliche Präparat legt, wie beim Chlorknallgas-Photometer und beim Photantitupimeter. Jedermann kann sich leicht die nöthige Uebung in Ausführung der Manipulationen

<sup>1)</sup> Die bedeutende Explosionsfähigkeit des Chlorknallgas-Photometer bewog Burnett (1860), das Chlorgas-Wasserstoffgemisch durch ein Gemisch von Kohlenoxyd und Chlorgas, welches sich nach Davy's Beobachtungen (1812) im Lichte ebenfalls rasch, aber ohne die Gefahr einer Explosion vereinigt, zu ersetzen. Dieses Photometer hat aber, wie jenes von Bunsen und Roscoe keine weitere Verwendung gefunden. (The Photothr. Journal 1860, pag. 44. — Eder: „Handb. der Phot. pag. 158.)



und Beobachtungen aneignen. Die Beobachtungen lassen sich auf kurze Zeiten beschränken und überdies ist das Instrument auf Reisen leicht und gut verwendbar.

Das Normalfarben-Photometer dürfte daher vor dem vorgenannten den Vorzug verdienen; natürlich gelten diese Angaben, streng genommen, nur für die chemische Intensität desjenigen Theils des Spectrums, durch welche Chlorsilber besonders beeinflusst wird.

Aus den Resultaten, welche Bunsen und Roscoe sowohl, als auch Marchand mit ihren Photometern erhielten, hat Pernter<sup>1)</sup> eingehend untersucht, ob die von Bunsen und Roscoe aus den Beobachtungen mit dem Chlorknallgas-Photometer abgeleiteten Formeln für die chemische Lichtintensität, u. zw.:

$$H = 2.776 + 80.849 \cos \varphi - 45.996 \cos^2 \varphi$$
 für zerstreutes Himmelslicht;

$$S = 318.3 \times 10 - \frac{0.4758}{\cos \varphi} P^3$$

für senkrecht auffallendes directes Sonnenlicht und

$$S_1 = 31.99 \cos^2 \varphi + 417.9 \cos^3 \varphi - 248.7 \cos^4 \varphi$$
 für die auf ein horizontales Flächenelement fallenden Sonnenstrahlen und endlich:

$$S + H = 3.1 + 0.635 h + 0.05775 h^2 - 0.00048 h^3$$

für die chemische Intensität des Gesamttageslichtes auf einhorizontales Flächenelement, wenn  $h$  die Sonnenhöhe bedeutet, vollständig annehmbar sind und durch unmittelbare Versuche sich bestätigen.

Aus obigen Formeln würde sich ergeben:

1. Die chemische Intensität des Tageslichtes ist einzig eine Function der Sonnenhöhe.

2. Das Maximum tritt mit der grössten Sonnenhöhe, d. h. am Mittag ein.

3. Die Curve ist zu beiden Seiten des Mittags symmetrisch, d. h. in gleichen Abständen vom Mittage herrscht die gleiche chemische Intensität.

Diese Resultate würden durch die von Marchand für die Gesamtwirkung von Sonnen- und Himmelslicht auf ein horizontales Flächenelement aufgestellte Formel

$$S + H = 0.0009157 h + 0.00000729 h^2$$

vollkommen bestätigt werden, falls dieselbe wirklich Marchand's Beobachtungen repräsentirt, was aber nicht ganz der Fall ist.

Aus den Resultaten von zehn Beobachtungstagen (siehe die folgende Tabelle XLII) mit stündlicher Beobachtung, welche Marchand mittheilt, bestimmte Pernter die Mittel für die betreffenden Stunden. Dieselben sind in der letzten Columnne der Tabelle angeführt.

<sup>1)</sup> Zeitschrift der österr. Gesellschaft für Meteorologie 1879, p. 2101 u. f.

<sup>2)</sup> S. pag. 20.

<sup>3)</sup> S. pag. 27.

<sup>4)</sup> S. pag. 31.

<sup>5)</sup> Radau: Les radiations chimiques du soleil, pag. 47.

<sup>6)</sup> S. pag. 74.



Tabelle XLII<sup>1)</sup>.

Cubikcentimeter Kohlensäure durch directe Wirkung des Sonnenlichtes per Stunde und Quadratcentimeter wirksame Photantitupimeter-Oberfläche erzeugt.

Stunden von	B e o b a c h t u n g s t a g										Mittelwerthe
	27. Jänner 1870	16. Febr. 1870	23. März 1870	19. April 1870	26. Mai 1870	22. Juni 1870	22. Juli 1870	18. August 1870	24. Sept. 1870	2. Oct. 1870	
6-7 <sup>h</sup> Vm.	—	—	0.364	0.812	0.808	0.914	0.984	1.002	0.144	0.226	0.53
7-8	—	—	0.961	1.492	1.616	1.532	1.544	1.683	0.816	0.819	1.31
8-9	0.264	0.392	1.512	2.132	2.034	2.400	2.283	2.285	1.307	1.272	1.59
9-10	0.561	0.637	2.283	2.936	3.298	3.116	3.108	3.106	1.937	1.900	2.26
10-11	0.798	0.838	2.814	3.820	4.002	3.728	4.192	3.713	2.522	2.332	2.88
11-12	1.090	1.373	3.071	4.068	4.713	3.970	4.605	4.023	2.953	2.858	3.27
12-1 Nm.	1.198	1.916	3.606	4.206	4.924	5.085	4.826	4.626	4.518	2.472	3.75
1-2	1.160	1.684	3.528	3.803	4.527	4.892	4.531	4.538	3.984	2.202	3.48
2-3	0.800	1.702	2.391	3.190	3.685	4.007	3.516	3.673	2.799	1.562	2.73
3-4	0.357	0.971	1.629	2.286	2.888	3.116	2.802	2.808	1.737	1.198	1.99
4-5	—	—	0.962	0.912	1.923	2.208	1.903	1.704	0.946	0.530	1.38
5-6	—	—	0.290	0.617	1.285	1.403	1.210	0.967	0.304	0.012	0.61
Tägl. Wirkungs..	6.239	10.007	23.439	30.515	36.349	37.896	36.525	34.871	23.967	17.383	—
Mittl. Bewölkung	0.02	0.24	0.04	0.06	0.00	0.00	0.06	0.0	0.00	0.18	0.05
Barometerdruck zu Mittag....	0.7653	0.7607	0.7582	0.7600	0.7685	0.7654	0.7643	0.7575	0.7663	0.7703	—
Temper. in der Sonne zu Mittag	10.8°	10.5°	27.9°	34.5°	34.3°	38.0°	41.2°	33.9°	30.3°	32.9°	—

Er glaubte diese zu verschiedenen Jahreszeiten erhaltenen Resultate im Mittel für die verschiedenen Stunden zusammenfassen zu können, erstens weil, wenn wirklich das oben aufgestellte Gesetz der alleinigen Abhängigkeit von der Sonnenhöhe giltig ist, immer Beobachtungen zu einem Mittelwerth zusammengefasst werden können, die zu den Beobachtungen, welche in die anderen Mittelwerthe zusammengefasst sind, durchweg proportional ab- und zunehmen, dann aber auch deshalb, weil, wenn überhaupt der tägliche Verlauf der Curve durch ein Gesetz ausdrückbar ist, derselbe jeden Tag ähnlich sein muss; endlich weil die Betrachtung der Beobachtungsergebnisse zeigte, dass der Verlauf der Curve jeden Tag fast ohne Ausnahme der Hauptsache nach derselbe wäre.

Die Mittelwerthe der letzten Columnne obiger Tabelle sind in der Fig. 121 graphisch dargestellt. Sie gestatten ganz, wie die unmittelbaren Beobachtungsergebnisse selbst folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Das Maximum der chemischen Lichtintensität verzögert sich zu Fecamp entschieden auf Nachmittag zwischen 12 und 1 Uhr.

2. Zwischen 10 und 12 Uhr erleidet daselbst die chemische Intensität eine deutliche Herabdrückung von ihrer normalen Zunahme, wie es die markirte Einknickung der Curve ausser Zweifel stellt.

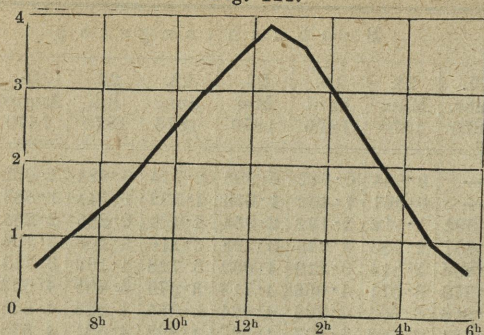
3. In gleich weit von Mittag abstehenden Zeiten ist die chemische Intensität Nachmittag entschieden grösser als Vormittag und zwar um so ausgeprägter, je näher die Stunden am Mittag liegen.

<sup>1)</sup> Diese Tabelle ist mit Ausnahme der letzten Colonne, welche erst hinzugefügt wurde, identisch mit Tabelle XXX, pag. 132.



Es lässt sich daher nach Pernter, ohne den Beobachtungsergebnissen Zwang anzuthun, der Gang der chemischen Tageslichtintensität

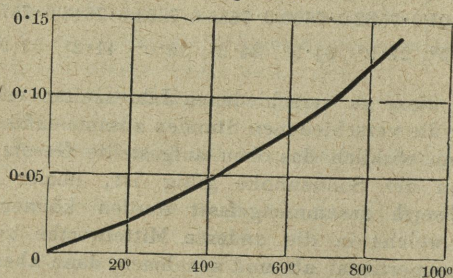
Fig. 121.



nicht durch eine einfache Gleichung ausdrücken, wie sehr auch diese Vereinfachung erwünscht wäre.

Die Curve Fig. 122 zeigt den Verlauf der chemischen Intensität des Tageslichtes den Werthen gemäss, welche sich aus der von Mar-

Fig. 122.



chand gegebenen Gleichung berechnen lassen, wobei die Abscissen die Sonnenhöhe bedeuten; der Unterschied im Verlaufe der Curven Fig. 121 und Fig. 122 ist evident.

Aus den Beobachtungen mit Normalfarben-Photometern hat Roscoe für den Verlauf der chemischen Intensität des Tageslichtes die Gleichung:

$$CI_a = CI_o + \text{const.} \times a^1)$$

aufgestellt, worin  $CI_a$  die chemische Intensität bei einer Sonnenhöhe  $= a$ ,  $CI_o$  bei einer Sonnenhöhe  $= o$ , überdies die Constante eine Zahl bedeutet, welche aus den Beobachtungen berechnet werden muss. Die folgende Tabelle enthält die Mittelwerthe aus den Beobachtungen, welche an verschiedenen Orten der Erdoberfläche mit dem Normalfarben-Photometer gemacht wurden, sowie die entsprechenden, theilweise von Pernter nach obiger Formel berechneten.

<sup>1)</sup> S. pag. 64.



Tabelle XLIII.

O r t	Sonnen- h ö h e	I n t e n s i t ä t $S + H$	
		Mittel der Beobachtung	Mittel berechnet
Manchester <sup>1)</sup> 53° 29' n. B.	17° 8'	0·073	0·061
	26 38	0·082	0·089
	54 12	0·183	0·189
Heidelberg <sup>2)</sup> 49° 24' n. B.	7 15	0·050	0·050
	24 43	0·200	0·196
	34 34	0·306	0·279
	53 37	0·437	0·437
	62 30	0·518	0·511
Chetam-Hill <sup>3)</sup> 53° 34' n. B.	19 30	0·076	0·084
	25 31	0·110	0·095
	34 8	0·130	0·126
Quinto de Estero Furado <sup>4)</sup> 38° 40' n. B.	9 51	0·038	0·035
	19 41	0·085	0·089
	31 14	0·152	0·154
	42 13	0·215	0·215
	53 7	0·262	0·275
	61 8	0·327	0·320
Parà <sup>5)</sup> 1° 28' n. B.	64 14	0·359	0·337
	22 58	0·344	0·338
	49 28	0·685	0·666
	60 40	0·769	0·800
Kew <sup>6)</sup>	73 40	0·964	0·959
	12 54	0·079	0·078
	21 6	0·102	0·121
	28 18	0·160	0·148
Catania <sup>7)</sup> n. Br.	42 24	0·242	0·231
	9 28	0·052	0·047
	13 10	0·064	0·068
	19 58	0·100	0·107
	24 46	0·144	0·133
	28 24	0·155	0·156

Diese Tabelle ist in Fig. 123 nach den berechneten Werthen graphisch dargestellt. Ein Blick auf diese geraden Linien lehrt, dass die normale chemische Intensität des gesammten Tageslichtes als Function der Sonnenhöhe durch eine gerade Linie in jedem Falle darstellbar ist,

<sup>1)</sup> <sup>2)</sup> <sup>3)</sup> Siehe pag. 60, Tabelle XV; Summe der Werthe aus der 5. und 6. Column und pag. 65, Tabellen XVIII und XIX.

<sup>4)</sup> Siehe pag. 78, Tabelle XXIV.

<sup>5)</sup> Pernter l. c. p. 405.

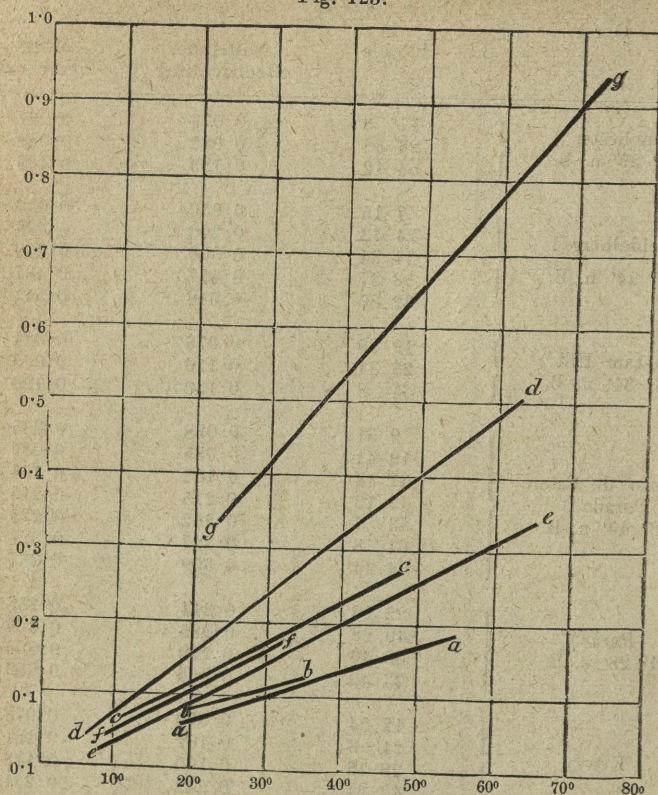
<sup>6)</sup> Philosophical Transactions 1871, pag. 169 u. f.

<sup>7)</sup> Radau „Radiations chimiques du soleil“, pag. 65.



dass aber die Constante der Gleichung dieser Geraden für jeden Ort einen andern Werth enthält. In folgender Tabelle sind die, für sieben

Fig. 123.



*aa* Manchester, *bb* Chetam Hill, *cc* Kew, *dd* Heidelberg, *ee* Quinto do Estero Furado,  
*ff* Catania, *gg* Pará.

Beobachtungsstationen, von Pernter berechneten Werthe der Constanten zusammengestellt.

Tabelle XLIV.

Beobachtungsort	Werth von $CI_0$	Werth der Constanten
Manchester	+0.011	+0.0033
Chetam Hill	-0.016	+0.0035
Kew	+0.011	+0.0052
Heidelberg	-0.011	+0.008357
Quinto do Est. Fur.	-0.0199	+0.00556
Catania	-0.007	+0.00569
Pará	+0.056	+0.01229



Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, wird der Werth von  $CI_0$  öfters negativ; eine negative Intensität bei oder unmittelbar vor und nach Sonnenaufgang oder Sonnenuntergang entspricht aber nach Pernter durchaus nicht und in keinem Sinne den Thatsachen.

Man sieht hieraus, dass das Gesetz der Geraden jedenfalls nicht vollkommen richtig ist.

Da der Einfluss der Bewölkung auf die Constanten ausgeschlossen ist, können sie nur vom Wasserdampfgehalt, dem Feuchtigkeitszustande der Luftschichten, welche das Licht durchdringen, und dem Zerstreuungsvermögen der Atmosphäre, das gewiss ebenfalls vom Feuchtigkeitszustande abhängt, sowie überhaupt von allem dem, was die Opalescenz der Atmosphäre beeinflusst, abhängig sein. Da, wo trockene NO-Winde vorherrschen und die hohe Temperatur der Verdichtung des Wasserdampfes gerade entgegenwirkt, werden grössere Constanten und eine grössere Intensität sich ergeben. In den nördlichen, von feuchten SW- und W-Winden beherrschten Regionen, wo überdies die Temperatur auch erniedrigt ist, wird das Gegentheil eintreten. Die Resultate, welche sich aus diesen Betrachtungen ergaben, liessen sich in folgende vier Sätze zusammenfassen:

1. Die normale chemische Intensität des genannten Tageslichtes ist eine Function der Sonnenhöhe; die Gleichung, welche den Gang dieser Intensität während des Tages darstellt, ist eine gerade Linie von der Form:  $I_a = I_0 + \text{const.} \times a$ .

2. Das Maximum fällt daher auf den Mittag und herrscht bei gleicher Sonnenhöhe Vor- und Nachmittag dieselbe Intensität.

3. Die Constanten der Gleichung für den Lauf der Intensität während des Tages ändern sich für jeden Ort und für jede Tageszeit.

4. Die Constanten sind eigentlich selbst wieder Functionen des atmosphärischen Feuchtigkeitszustandes und alles dessen, was die chemische Opalescenz der Atmosphäre beeinflusst.

Zur Beurtheilung der Richtigkeit dieser Sätze hat Pernter die Resultate, welche sich aus den zu Quinto do Estero Furado<sup>1)</sup> und zu Catania<sup>2)</sup> gemachten Beobachtungen ergaben, näher untersucht. Er wählte speciell diese Beobachtungen, weil jene für die übrigen Orte entweder nicht genügendes Material zur Discussion boten oder weil sie, wie jene in Pará, an nichts weniger als wolkenlosen heiteren Tagen gemacht wurden.

Die folgende Tabelle<sup>3)</sup> zeigt die Mittelwerthe der 134 Beobachtungen, welche Roscoe und Thorpe vom 5. bis 30. August an 15 normalen Tagen machten:

<sup>1)</sup> Siehe pag. 76 u. f.

<sup>2)</sup> Siehe Philosophical Transactions 1871, pag. 169 und 472.

<sup>3)</sup> Entnommen aus Tabelle XXIII, pag. 77.

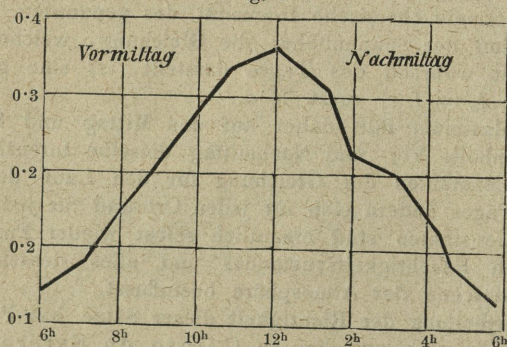


Tabelle XLV.

V o r m i t t a g			N a c h m i t t a g		
Mittlere Zeit	Mittlere Sonnenhöhe	Mittlere Inten- sität	Mittlere Zeit	Mittlere Sonnenhöhe	Mittlere Inten- sität
6 <sup>h</sup> 0'	10° 23'	0·041	6 <sup>h</sup> 0'	9° 28'	0·035
7 0	19 14	0·081	5 0	20 29	0·087
8 0	30 33	0·147	4 0	31 54	0·157
0 0	41 43	0·216	3 0	42 43	0·214
10 0	53 1	0·279	2 0	53 18	0·228
11 0	61 9	0·335	1 0	61 7	0·317
12 0	64 14	0·359			

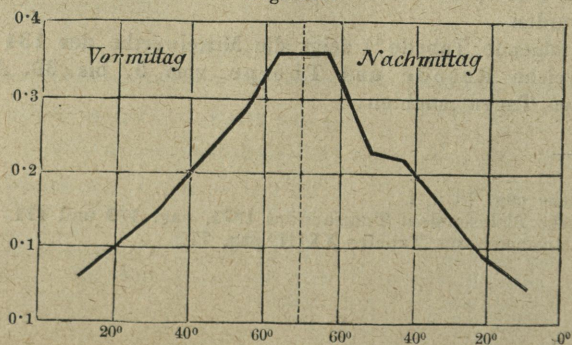
Die Fig. 124, 125 stellen diese Resultate graphisch dar u. zw. Fig. 124 nach der Zeit und Fig. 125 nach der Sonnenhöhe.

Fig. 124.



Ein Blick auf die Figuren lehrt, dass das Maximum auf den Mittag fällt, aber ebenso entschieden erkennt man, dass bei gleicher

Fig. 125.





Sonnenhöhe Vormittag die Intensität grösser ist als Nachmittag für Stunden, welche nahe dem Mittag liegen, und dass circa um 2 Uhr Nachmittag eine sehr kräftige Einknickung der geraden Linie, eine ausgesprochene Herabdrückung der Intensität von ihrem regelmässigen Gange eintritt. Es ist wohl zu bemerken, dass diese Einwirkung noch so deutlich in den Mittelwerthen hervortritt und es dürfte mehr als fraglich erscheinen, ob man dieselbe durch Gruppierung der Nachmittags- mit den correspondirenden Vormittagsintensitäten verwischen darf, ohne der Wahrheit Zwang anzuthun. Diese Einwirkung ist übrigens so bedeutend, dass selbst in dieser letzten Gruppierung dieselbe nicht verschwindet. Trägt man nämlich die so erhaltenen schliesslichen Beobachtungsmittelwerthe (statt der berechneten) graphisch auf, so zeigt die so erhaltene gebrochene Linie bei  $53^0$  herum noch immer eine markirte Einknickung<sup>1)</sup>. Es tritt also hier gerade das Gegentheil dessen ein, was für Fécamp gefunden wurde.

Pernter glaubt somit zu folgenden Schlüssen berechtigt zu sein:

1. Die normale chemische Intensität des Tageslichtes im Monate August in der Gegend von Lissabon lässt sich in ihrem Verlaufe nicht schlechterdigs durch Gleichung von der Form  $I_a = I_o + \text{const.} \times a$  darstellen.

2. Die Intensität des Vormittags wird sehr genau durch eine gerade Linie dieser Form gegeben.

3. Des Nachmittags tritt um 2 Uhr herum eine bedeutende Herabdrückung der chemischen Intensität ein.

4. Wäre diese Einknickung nicht vorhanden, so würde sich die Intensität des Nachmittags ebenfalls durch eine Gleichung obiger Form ausdrücken lassen, nur mit veränderten Constanten.

Die Beobachtungen zu Catania wurden 1870 von Roscoe gelegentlich der Beobachtung der totalen Sonnenfinsterniss gemacht. Sein Hauptzweck war dabei, die chemische Intensität während des Verlaufes der Finsterniss zu verfolgen, wobei er, nebenbei erwähnt, zum Schlusse gelangte, dass die Abnahme der chemischen Intensität des Lichtes dem Wachstume der Verfinsterung einfach proportional ist.

Um diese Untersuchung machen zu können, musste er aber durch vorläufige Beobachtungen sich in den Stand setzen, die normale Intensität für jede Sonnenhöhe berechnen zu können. Letztere Beobachtungen wurden am 11., 20. und 21. December 1870 gemacht; die Endresultate derselben sind in der oben angeführten Tabelle enthalten.

Die folgende Tabelle enthält die Mittelwerthe der unmittelbaren Beobachtungsergebnisse an jenen drei Tagen.

<sup>1)</sup> Um sich vollständig zu überzeugen, dass man es hier mit einer Erscheinung zu thun habe, die regelmässig, selbst an den normalsten Tagen auftritt, trug Pernter die Beobachtungen der einzelnen Tage, wo genügende vorhanden waren, auf Coordinatenpapier auf und fand, dass diese Herabdrückung der Intensität um 2 Uhr herum regelmässig auftritt. Dabei zeigte es sich auch, dass im Allgemeinen die Intensitäten Vormittags grösser sind als die Nachmittags.

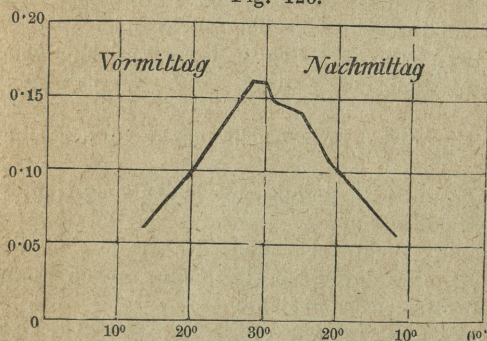


Tabelle XLVI.

V o r m i t t a g		N a c h m i t t a g	
Sonnenhöhe	Mittlere chem. Intensität des Lichtes	Sonnenhöhe	Mittlere chem. Intensität des Lichtes
13° 7'	0·057	28° 22'	0·148
20 46	0·108	24 35	0·139
27 10	0·163	21 5	0·108
29 03	0·160	16 3	0·078
		10 18	0·059

In Fig. 126 ist diese Tabelle graphisch dargestellt. Es ist daraus unmittelbar ersichtlich, dass die Intensitäten des Vormittags gegen die bei gleicher Sonnenhöhe

Fig. 126.



Nachmittags die Oberhand behalten. Schon um Mittag ist die Herabdrückung der Intensität vorhanden, so dass das Maximum noch auf den Vormittag fällt; nur kurz vor Sonnenuntergang behauptet die Intensität das Uebergewicht über die gleich nach Sonnenaufgang herrschende. Dass es die Feuchtigkeit, der Wasserdampf ist, welcher dies hervorbringt, ist besonders deutlich ersichtlich, wenn man die Veränderungen in der chemischen Intensität des directen Sonnenlichtes für sich betrachtet. Folgende Tabelle XLVII enthält dieselben für die nämlichen Sonnenhöhen, wie sie in Tabelle XLVI zusammengefasst sind.

Tabelle XLVII.

V o r m i t t a g		N a c h m i t t a g	
Sonnenhöhe	Chem. Intensität des Sonnenlichtes allein	Sonnenhöhe	Chem. Intensität des Sonnenlichtes allein
13° 7'	0·015	28° 22'	0·042
20 46	0·035	24 35	0·043
27 10	0·063	21 5	0·028
29 3	0·045	16 3	0·018
		10 18	0·009

Es ergeben sich demnach für Catania im Winter, d. h. im December folgende Schlüsse:



1. Das Maximum der chemischen Intensität fällt auf den Vormittag gegen 11 Uhr.

2. Mittags und Nachmittags tritt eine erhebliche Herabdrückung der chemischen Intensität ein, so dass die Zeiten gleicher Sonnenhöhe Vormittags eine grössere Intensität aufweisen als Nachmittags.

Als Endresultat obiger Betrachtungen kommt Pernter zu folgendem Resumé:

„Die Tagescurve der chemischen Intensität scheint ebenso wenig durch eine einfache Function der Sonnenhöhe dargestellt werden zu können, als die des täglichen Temperaturganges. Am nächsten der Wahrheit käme immerhin noch die Gleichung einer Geraden von der Form  $I_a = I_o + \text{const.} \times a$ . Allein auch diese genügt nicht; jedenfalls müssen für verschiedene Orte und für denselben Ort für verschiedene Jahreszeiten die absoluten Werthe der Constanten andere sein. Das Unmöglichste aber ist, eine Gleichung aufzustellen, welche gestattet, die normale chemische Intensität für jeden Ort der Erde zu jeder beliebigen Tages- und Jahreszeit zu berechnen.

Im Gegentheile scheint es sehr begründet, dass der Gang der chemischen Intensität während des Tages ebenso eine Function der Sonnenhöhe, wie des atmosphärischen Feuchtigkeitszustandes und alles dessen sei, was die Opalescenz der Atmosphäre beeinflusst. Nur sehr vervielfältigte Beobachtungen, verbunden mit denen des atmosphärischen Feuchtigkeitszustandes und letztere nicht nur für die unmittelbar an der Erdoberfläche befindlichen Luftschichten, sondern für die ganze Höhe der Atmosphäre, wie weit sie Wasserdampf enthält<sup>1)</sup>, können zu völlig sicheren Aufklärungen führen.

An den verschiedenen Orten und zu verschiedenen Jahreszeiten scheint es fast zweifellos der Wechsel des Feuchtigkeitszustandes der Luftschicht zu sein, welcher die Maxima verschiebt, da Vor- oder Nachmittags die Intensität erniedrigt wird und auch wohl zu bestimmten Stunden eine besonders hervortretende Herabdrückung derselben bewirkt. Wollte man aus den bekannten Thatsachen, dass auch die chemischen Strahlen durch den Wasserdampf eine bedeutende Absorption erleiden, und dass die Vertheilung, Menge und Dichte des Wasserdampfes zu verschiedenen Tagesstunden an den verschiedenen Orten eine andere ist, einen Schluss wagen, so müsste man a priori behaupten, dass die Tagescurve der normalen Intensität für die verschiedenen Orte und verschiedenen Jahreszeiten verschieden ausfallen muss, und dass sie nicht durch eine einfache Gleichung dargestellt werden kann. Die Entscheidung bleibt jedoch dem Experiment.“

---

<sup>1)</sup> Solche Beobachtungen könnten füglich nur mit dem Spektroskope gemacht werden; die Wasserlinien des Spectrums würden durch ihren Wechsel an Intensität den Zustand der Luftfeuchtigkeit für die ganze vom Lichte durchlaufene Luftschicht erschliessen lassen. Könnte man sich auf das von Piazzi Smith sogenannte „Regenband“ beschränken, so könnte man solche Beobachtungen mittelst eines Taschenspektroskopes anstellen. Von solchen Beobachtungen wären sehr schätzbare Aufschlüsse zu erwarten.

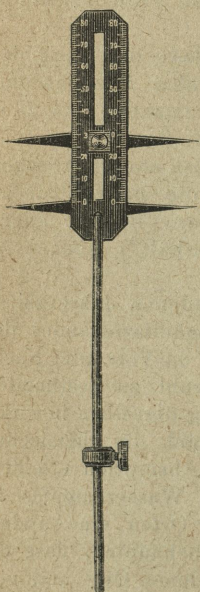


## Nachtrag.

## Normallichtquellen.

Für praktische photographische Arbeiten, bei denen man ein Normallicht nöthig hat, ist die Darstellung des Bunsen-Roscoe's<sup>1)</sup> Kohlenoxydlichtes etwas zu umständlich. Eder<sup>2)</sup> (1882) empfiehlt daher die Anwendung einer Leuchtgasflamme von folgender Beschaffenheit: „Man lasse Leuchtgas (Steinkohlengas) aus einem Rohr (Messingrohr mit Platinspitze) von 1 mm Oeffnung ausströmen, entzünde es und regulire den Gaszutritt derartig, dass die Flammenhöhe 68·4 mm beträgt. Bei diesem Lichte exponire man die photographischen Platten unter irgend einem Scalenphotometer etc., dessen Grade bekannte Werthe haben, in einer Distanz von 1·0 m durch eine bestimmte Zeit (Bromsilber-Gelatine  $\frac{1}{4}$ —1 Minute). Dann werden die Platten mit dem Entwickler be-

Fig. 127.



handelt. Die Intensität der Flamme eines Leuchtgas-Einlochbrenners von bestimmter Höhe ist, wie Giroud<sup>3)</sup> zeigte, constant, selbst dann, wenn die Leuchtkraft des Gases um 15 % auf- und abschwankt. Die Leuchtkraft eines Einlochbrenners von 65·5 mm Flammenhöhe ist =  $\frac{1}{10}$  Carcellampe = 0·96 Walrathkerzen = 0·983 deutschen Vereinskerzen; beträgt die Flammenhöhe 68·4 mm, so ist die Leuchtkraft = 1·00 englische Walrathkerzen.“

Eder hat Versuche mit diesem Brenner gemacht und in der That während der Beobachtungszeit von mehreren Stunden genügend constante Resultate erhalten. An Orten, wo man kein Gas hat, kann man sich nach Eder für photographische Arbeiten der sogenannten Normalkerzen bedienen, da nach seinen Untersuchungen Empfindlichkeitsdifferenzen von 5—10 % nicht belangreich sind, das Licht aber bei constanter Flammenhöhe solche Schwankungen nicht macht.

Um die Flammenhöhe bequem messen zu können, bedient sich Eder der Vorrichtung Fig. 127. Mit dem Kerzenhalter ist ein verticaler verschiebbarer Stift verbunden, welcher zwei feine Metallspitzen in der verlangten Entfernung trägt. Die untere Spitze ist so gestellt, dass sie genau auf den unteren Rand der Flamme zeigt. Als solcher wird die Stelle angesehen, an welcher der

<sup>1)</sup> Siehe pag. 3.

<sup>2)</sup> Eder: „Handb. der Photographie“, pag. 162.

<sup>3)</sup> Giroud, Journal für Gasbeleuchtung 1880, pag. 700. Er fand weiter, dass bei gleichem Gas und gleicher Brennöffnung die Flammenhöhe des Einlochbrenners direct proportional dem Consum ist; ferner, dass für verschiedenes Leuchtgas und gleiche Flammenhöhe der Consum im umgekehrten Verhältniss zur Leuchtkraft des Gases steht. Auf einem ähnlichen Principe construirte Lowe (Schilling's Handbuch für Steinkohlengasbeleuchtung, 3. Aufl. pag. 219) seine vielfach angewandte Photometer-Methode.



blaue Theil der Flamme unten am Docht beginnt und denselben berührt. Diese Stelle ist leicht kenntlich durch das hier beginnende Schwarzwerden des Dochtes. Sobald als die Spitze der Flamme die obere Metallspitze berührt oder in dieselbe Horizontalebene gelangt, werden die Messungen vorgenommen. Rüdorff stellt die verlangte Flammenhöhe her, indem er an der im vollen Brennen begriffenen Kerze den Docht so weit abschneidet, dass die Flamme zunächst eine etwas geringere Höhe zeigt und dann wartet, bis sie die verlangte Höhe erreicht hat. Es ist darauf zu achten, dass der Docht stets senkrecht in der Mitte stehe.

### Scalenphotometer.

Ueber Constantenbestimmung bei Scalenphotometern <sup>1)</sup>.

Die bisher gebräuchliche Methode der Constantenbestimmung durch zwei verschiedene, in gleichem Abstände verbrannte Mengen Magnesiumdrahtes <sup>2)</sup> hält Stolze für unzuverlässig, indem seine Versuche ergaben, dass die Lichtintensität keineswegs proportional der Menge des verbrannten Magnesiumdrahtes sei. Die sich bildende Wolke von Magnesia verhüllt nämlich theilweise die Flamme und das umso mehr, je länger die Verbrennung andauert.

Vollkommen zuverlässige Resultate dagegen erhält man, wenn man gleiche Mengen Magnesiumdrahtes verbrennt und die Abstände variiert, wodurch man ausserdem leicht viel grössere Lichtunterschiede erzielen kann, als auf die andere Weise. Um dabei noch eine Controle dafür zu haben, dass wirklich in beiden Fällen die Lichtintensität dieselbe war, stelle man beide Male ein zweites Photometer in constantem Abstände vor der Magnesiumflamme auf und überzeuge sich, ob beim Entwickeln dieselben Zahlen zum Vorschein kommen. Bei den zahlreichen Versuchen Stolze's war dies ausnahmslos der Fall. Natürlich müssen die Vergleichsplatten stets in derselben Schale zusammen entwickelt werden.

Hat man auf solche Weise die Constante  $x$  festgestellt, so ist es leicht, sich mit Hilfe von Logarithmen eine Tabelle für die Werthe  $x, x^2, x^3, \dots, x^n$  zu berechnen, welche dann zu den durch die Potenzexponenten bezeichneten Feldern des Photometers die verhältnissmässigen Lichtintensitäten ergeben. Hat man nun einmal diese sehr sorgfältig vorzunehmende Arbeit gemacht, so ist es später leicht, mit Hilfe einer einfachen Vergleichsbestimmung die Constante jedes anderen sorgfältig gearbeiteten Scalenphotometers zu finden. Kommt nämlich an dem bereits untersuchten Instrument die Zahl  $p$ , an dem anderen die Zahl  $q$  heraus, und hat entweder die Constante  $x$ , das zweite  $y$ , so gilt die Gleichung:

$$x^p = y^q,$$

woraus

$$y = x^{\frac{p}{q}}.$$

Mit Hilfe des oben angegebenen Verfahrens bestimmte Dr. Stolze die Constante eines Scalenphotometers, dessen er sich öfters bediente, und jene eines Warnerke'schen Sensitometers. Er brannte 10 cm

<sup>1)</sup> Siehe pag. 194.

<sup>2)</sup> Phot. Wochenblatt 1883, pag. 155.



Magnesiumdraht einmal in 0·5 und dann in 6·0 m Abstand vom Instrument. Für sein Photometer erhielt er die Zahl 18, resp. 8, daher das Verhältniss der Lichtintensitäten wie 144 : 1 und

$$x = \sqrt[18-8]{144} = \sqrt[10]{144} = 1\cdot644,$$

Für das Warnerke'sche Sensitometer, welches er mit seinem Photometer zugleich und in gleichem Abstand von der Lichtquelle beleuchtete, erhielt er:

bei der Hauptscala ..... die Zahl 15

„ „ Nebenscala ..... „ „ 18

„ seinem Photometer ..... „ „ 9

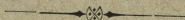
Es ergab sich demnach als Constanten ( $y$ ) für das Warnerke'sche Sensitometer:

$$\text{einmal } y = \sqrt[15]{x^9} = 1\cdot3474 \text{ (Hauptscala),}$$

$$\text{das andere mal } y = \sqrt[18]{x^9} = 1\cdot2821 \text{ (Nebenscala)}^1).$$

---

<sup>1)</sup> Siehe pag. 174.





# Register.

## A. Autorenregister.

- Abney 90, 92, 93, 113, 114, 163, 164.  
Adams 163.  
Baker 63.  
Batho 96.  
Becquerel 7, 125, 151, 152, 153, 154,  
155, 156, 157, 158.  
Bell 161.  
Bernhard 105.  
Berthollet 115.  
Bertin 165.  
Bing 96, 102.  
Boisin 42.  
Borlinetto 99.  
Bowditsch 2.  
Brice 170.  
Buff 165.  
Bunsen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15, 17, 18,  
19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 28, 29, 31,  
32, 33, 34, 35, 36, 42, 46, 47, 48, 49,  
50, 79, 80, 84, 87, 93, 94, 95, 116,  
117, 173, 185, 186.  
Burnett 120, 121, 185.  
Burton 110.  
Claudet 41, 169.  
Clausius 61.  
Corvissart 122.  
Crookes 6, 160.  
Daniell 158.  
Davy 185.  
Döbereiner 115, 119.  
Draper J. C. 5, 13, 37, 119, 120, 121,  
166.  
Draper H. N. 121.  
Ducretet 115.  
Dufour 37.  
Durkan 107.  
Eder 17, 96, 115, 119, 123, 141, 142,  
143, 144, 145, 173, 174, 185, 196.  
Egoroff 185.  
Fave 36, 119.  
Fleuris-Hermagis 111.  
Forster 160.  
Fowler 121.  
Frauenhofer 157.  
Furrer 112.  
Garbe 165.  
Garneri 95.  
Geldmacher 99.  
Giraud 196.  
Glaisher 48.  
Gray 41.  
Grove 153.  
Grüne 167.  
Hankel 165.  
Harrison 159.  
Heisch 49.  
Herschel 40, 41, 115.  
Holetschek 20.  
Haugh 112.  
Hübl 115.  
Huggins 97.  
Hunt 40, 41, 115.  
Husnik 166.  
Jannsen 173, 176.  
Jeannel 165.  
Johannsen 115.  
Johnson 96.  
Jordan 40.  
Krüger 166.  
Lanet de Limencey 101.  
Lamy 100.  
Lane 9.  
Leeds 146.  
Lermantoff 158.  
Lipmann 158.  
Lipowitz 123.  
Loeffler 112.  
Malval 95.  
Marchand 126, 127, 128, 129, 131, 132,  
133, 134, 135, 158, 186, 188.  
Marquard 97.  
Martin 166.  
Minchin 158.  
Monckhoven. 99, 140.  
Montagna 98.  
Mucklow 112.  
Nicol 8, 9.  
Niepce de St. Victor 122, 141.  
Penny 140.  
Percy 41.  
Pernter 85, 186, 188, 190, 191, 193, 195.  
Phipson 124.  
Piazzi-Smith 195.  
Pizzighelli 115.  
Planche 125.  
Poey 95.  
Regnault 35, 101.  
Rolls 161.



- Roscoe 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 35, 42, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 54, 56, 58, 59, 60, 63, 66, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 83, 84, 87, 93, 94, 95, 116, 117, 173, 185, 186, 188, 191, 193.  
 Roussin 124, 125.  
 Rüdorff 197.  
 Sale 160.  
 Saussure 115.  
 Schwendler 2.  
 Scott 3, 17.  
 Seifert 165.  
 Shaw 41.  
 Siemens 161.  
 Smith 148.  
 Spence 171.  
 Spiller 49.  
 Stelling 84, 85, 88.  
 Sternfeld 111.  
 Stokes 33.  
 Stolze 9, 10, 11, 12, 174, 175, 176, 179, 180, 182, 183, 184, 197.  
 Swan 95.  
 Taylor 106, 112.  
 Thorpe 63, 70, 76, 77, 191.  
 Vidal 95, 97, 107, 109, 161, 162, 163.  
 Vogel H. W. 36, 56, 57, 102, 113, 178, 180.  
 Wächter 12.  
 Warnerke 7, 8, 138, 149, 170, 183, 198.  
 Wilson 9.  
 Winstanley 87, 88, 89, 166.  
 Wittwer 116, 117, 118, 119.  
 Woodbury 100.  
 Woods 122.  
 Zöllner 165.

## B. Sachregister.

- Abgetönte Streifen; Erzeugung derselben v. Bunsen u. Roscoe 43, v. Winstanley 87.  
 Abnahme der Leuchtkraft bei phosphorescirenden Platten 8.  
 Abney, Bemerkungen zu dem Scalenphotometer 113, selbstregistrirendes Chlorsilberpapier-Photometer 91.  
 Actinograph v. Herschel 40.  
 Actinometer 1.  
 Ammonium-Ferridoxalat-Photometer von Penny 140.  
 Ammon.-Oxalat-Quecksilberchl.-Photometer v. Fowler 121, v. Eder 142.  
 Backer, Photochem. Massbestimmungen in Kew 63.  
 Batho, Büchsenphotometer 96.  
 Becquerel, Untersuchungen üb. phosphoresc. Substanzen 7; Quecksilber-Oxalat-Photometer 125; Elektrochem. Photom. 151.  
 Bernhard, Scalenphotometer 105.  
 Bing, Röhrenphotom. 96, Scalenphotom. 102.  
 Boisin, Chlorsilberpapier-Photom. 42.  
 Borlinetto, Büchsenphotom. 99.  
 Bowditch, Versuche mit Normalkerzen 2.  
 Brice, Sensitometer 170.  
 Büchsenphotometer v. Batho 98, v. Borlinetto 99, v. Huggins 97, v. Johnson 96, v. Lamy 100, v. Montagna 98, v. Monckhoven 99, v. Poey 96, v. Woodbury 101.  
 Bunsen u. Roscoe: Verwendung der Leuchtgasflamme zu photochem. Massbestim. 2, Kastenbrenner 3, Chlorknallgasphotom. 13, Untersuchung über die chem. Wirkung des zerstreuten Himmelslichtes 18, Untersuchung über die chem. Wirkungen des directen Sonnenlichtes 24, Untersuchung über die chemische Wirkung der einzelnen Bestandtheile des Sonnenlichtes 33, Pendelapparat 43.  
 Burnett, Uranoxalat-Photometer 120, Kohlenoxyd-Chlorgas-Photom. 185.  
 Burton, Scalenphotom. 110.  
 Cadett, Ueber phosphorescirende Substanzen 8.  
 Carey-Lea, Kal.-Ferridoxalat-Photom. 125.  
 Chemische Helligkeit 19.  
 Chem. Lichteinheit 17, 19.  
 Chem. Lichtgrad 17.  
 Chemische Wirkungen des zerstreuten Himmelslichtes 18.  
 Chem. Wirkungen des directen Sonnenlichtes 24.  
 Chem. Wirkungen der einzelnen Bestandtheile des Sonnenlichtes 33.  
 Chlorknallgas-Photometer von Draper J. C. 13, v. Bunsen u. Roscoe 13, v. Dufour 37.  
 Chlorsilberpapier-Bereitung 48, 99.  
 Chlorsilber-Photom. v. Percy u. Gray 41.  
 Chlorwasser-Photom. v. Saussure 115, v. Wittwer 110.  
 Clausius, relative opt. Lichtintensitäten 61.



- Claudet, Photographometer 41, Dynactinometer 169.
- Constantenbestim. bei Scalenphotom. v. Stolze 197.
- Corvissart, s. Niepce de St. Victor u. Corvissart.
- Crookes, Alkohol-Benzol-Lampe als Normallicht 6, Radiometer 160.
- Draper, J. C., glühender Platindraht als Normallicht 5, Tithonometer 13, optisches Photom. 166.
- Draper H. N. Ferridoxalat-Photom. 121.
- Dufour, Chlorknallgas-Photom. 37.
- Duncan, Scalenphotom. 107.
- Dynactinometer v. Claudet 169.
- Eder, Ammon.-Oxalat-Quecksilberchl.-Photometer 142, Leuchtgasflamme als Normallicht 196.
- Egoroff, Elektrochem. Photom. 158.
- Elektrischer Funke als Normallicht v. Stolze 9.
- Elektrochem. Photom. v. Becquerel 151, v. Minchin 158.
- Fave u. Silbermann, Beobachtungen über die chem. Wirkungen der farbigen Strahlen des Spectrums 36.
- Ferrid-Oxalat-Photom. v. H. N. Draper 121, v. Wood 122, v. Lipowitz 123, v. Marchand 126, v. Warnerke 138.
- Flamme des Steinkohlengases 2, 4.
- Fleuris - Hermagis, Scalenphotom. 111.
- Fowler, Ammon.-Oxalat-Quecksilberchlorid-Photom. 121.
- Funke, der elektrische 9.
- Furrer, Scalenphotom. 112.
- Gasmischungen, lichtempfindliche 13.
- Garneri, Photergimeter 95.
- Geldmacher, Papier-Photom. 99.
- Glaisher, Versuche mit Chlorsilberpapier in höheren Luftschichten 48.
- Graduateur des rapports v. Vidal 109.
- Gray, s. Percy u. Gray.
- Harrison, Thermoelekt. Phot. 159.
- Heliograph v. Jordan 40.
- Herschel, Actinograph 40.
- Himmelslicht, chem. Wirkungen des zerstreuten 18.
- Hough, Scalenphotom. 112.
- Huggins, Büchsenphotom. 97.
- Hunt, Papierphotom. 40, Platinchl.-Kalkwasser-Photom. 115.
- Husnik, optisches Photom. 166.
- Jannsen, photographisches Photom. 176.
- Induction, photochemische 15, 17.
- Insolationsband v. Roscoe 51.
- Jodidphotom. v. Leeds 146.
- Jodkalium-Photom. v. Smith 148.
- Johnson, Büchsenphotom. 96.
- Jordan, Heliograph 40.
- Kalium-Ferridoxalat-Photom. v. Carey Lea 125.
- Kastenbrenner v. Bunsen u. Roscoe 3.
- Kohlenoxyd-Chlorgas-Photom. von Burnett 185.
- Krüger, optisches Photom. 166.
- Lamy, Büchsenphotom. 100.
- Lampe v. Crookes 6.
- Leeds, Jodidphotom. 146.
- Leuchtgasflamme als Normallicht 2, 196.
- Lermantoff, elektrochem. Photometer 158.
- Licht, monochrom.; Erzeugung desselben 91.
- Lichteinheit, chem. 17.
- Lichtgrad, chem. 17.
- Lichtmeter 18.
- Lichtempfindliche Gasmischungen 13.
- Lichtempfindl. photograph. Papiere 39.
- Lichtempfindl. Flüssigkeiten 115.
- Lipowitz, Ferridoxalat-Photom. 123.
- Loeffler, Scalenphotom. 112.
- Lucimètre v. Lanet de Limencey 101.
- Magnesiumlicht als Normallicht 9.
- Malval, Papierphotom. 95.
- Marchand, Ferridoxalat-Photom. 126, Werthbestimmung des Zustandes der Atmosphäre 131.
- Mass, photochem. 13.
- Massbestimmungen, photochem. 2.
- Minchin, elektrisches Photom. 158.
- Molybdänsäure-Photom. von Phipson 124.
- Monckhoven, Büchsenphotometer 99, Uranoxalat-Photom. 140.
- Monochrom. Licht, Erzeugung desselben 91.
- Montagna, Büchsenphotom. 98.
- Mucklow u. Spurge, Röhrenphotometer 112.
- Niepce de St. Victor u. Corvissart, Uranoxalat-Photom. 122.
- Nicol, Versuche mit phosphoresc. Substanzen 8, Flamme von Magnesium u. Kaliumnitrat als Normallicht 9.
- Nitropurssid-Eisen-Photom. v. Roussin 124.
- Normalfarben-Photom. 39.
- Normalflamme 9.
- Normalkerze 2, 7.
- Normal-Lichtquellen 2.
- Optische Lichtintensität, berechnet von Clausius 61.
- Optische Photom. zur Bestimmung der chem. Lichtintensität v. Draper J. C. 166, v. Winstanley 166, v. Krüger 166, Husnik 166.
- Oxalsäure - Urannitrat - Photometer von Niepce de St. Victor u. Corvissart 122.



- Papier, lichtempfindliches 48, 99.  
 Papierphotom., selbstregistrirendes, von Abney 91, v. Roscoe 81.  
 Papierphotom. v. Hunt 40, v. Vidal, Malvas, Garneri 95, v. Swan 95, v. Marquard 97, v. Geldmacher 99.  
 Pendelapparat v. Bunsen u. Roscoe 43.  
 Penny, Ammonium-Ferridoxalat-Photometer 140.  
 Percy u. Gray, Chlorsilberphotom. 41.  
 Pernter, Untersuchung der Resultate v. Bunsen u. Roscoe und v. Marchand 186.  
 Phipson, Molybdänsäure-Photom. 124.  
 Phosphoresc. Substanzen als Normallichtquellen v. Warnerke 7, Untersuchung derselben v. Becquerel 7.  
 Photergimeter v. Garneri 95.  
 Photantitupimeter v. Marchand 126.  
 Photochem. Induction 15, 17.  
 Photochem. Einheit 17.  
 Photographisches Photom. v. Jannsen 176.  
 Photographometer v. Claudet 41.  
 Platindraht, im voltaischen Bogen glühender, als Normallicht v. Draper J. C. 5, v. Stolze 11.  
 Platinchlor-Kalkwasser-Photometer von Hunt 115.  
 Poey, Büchsenphotom. 95.  
 Phosphorescenz-Photom. 148.  
 Quecksilberchlor.-Oxalsäure-Photom. v. Becquerel 125.  
 Radiometer v. Crookes 163.  
 Rayons continuaturs 16.  
 Röhrenphotom. v. Bing 96.  
 Röhrensensitometer v. Vogel 178.  
 Roussin, Nitroprussid-Eisen-Photom. 124.  
 Roscoe, s. Bunsen u. Roscoe.  
 Roscoe, Modification der Methode v. Bunsen u. Roscoe 50, Insulationsband 51, selbstregistrirendes Photometer 81.  
 Roscoe u. Thorpe, photochem. Massbestimmungen in Quinta do Estero Furado 76.  
 Saussure, Chlorwasserphotom. 115.  
 Scalenphotometer v. Bernhard 105, v. Bing 102, v. Burton 110, v. Dunkan 107, v. Fleury Hermagis 111, v. Furrer 112, v. Mucklow und Spurge 112, von Lanet de Limentey 101, v. Spencer 105, von Faylor 106, v. Vidal 107, v. Vogel 102.  
 Scalenphotom., Constantenbestimmung bei, v. Stolze 197.  
 Scott'scher Brenner für Normal-Leuchtgasflamme 3, 17.  
 Schwendler, Versuche mit Normalkerzen 2.  
 Selenphotometer 160.  
 Sensitometer v. Price 170, v. Stolze 175, v. Warnerke 170.  
 Smith, Jodkalium-Photom. 148.  
 Sonnenlicht, chem. Wirkungen des directen 24.  
 Sonnenlicht, chem. Wirkungen der einzelnen Bestandtheile 33, 36.  
 Spectralbeobachtungen photographische, v. Vogel 36, 56.  
 Spencer, Scalenphotom. 105.  
 Spiller, Versuche mit Chlorsilberpapier 49.  
 Spurge, s. Mucklow u. Spurge.  
 Stelling, photochem. Untersuchungen 84.  
 Stolze, Elektrischer Funke als Normallicht 9, glühender Platindraht als Normallicht 11, Sensitometer 180, Constantenbestimmung bei Scalenphotom. 197.  
 Swan, Papierphotom. 95.  
 Taylor, Scalenphotom. 106.  
 Thermoelektrisches Photometer v. Harrison 159.  
 Thorpe, photochem. Massbestimmungen in Pará 63.  
 Tithonometer v. Draper J. C. 13.  
 Uran-Oxalat-Photom. v. Burnett 120, v. Monckhoven 140.  
 Vidal, Papierphotom. 95, Scalenphotom. 107, Selenphotom. 161.  
 Vogel, Dr. H. W., fotogr. Spectralbeobachtungen 36, 56; Scalenphotom. 102, Röhrensensitom. 178.  
 Warnerke, Phosphorescirende Substanzen als Normal-Lichtquellen 7, Ferridoxalat-Photom. 138, Phosphorescenz-Photom. 148.  
 Winstanley, Erzeugung von abgetönten Streifen 87, optisches Photom. 166.  
 Wittwer, Chlorwasser-Photom. 116.  
 Woodbury, Büchsenphotom. 100.  
 Wood, Ferridoxalat-Photom. 122.  
 Zöllner, Radiometer 165.



# Inhalt.

---

Einleitende Bemerkungen . . . . .	1
I. Normal-Lichtquellen . . . . .	2
II. Methoden zur Messung der chemischen Intensität des Lichtes mittelst lichtempfindlicher Gasmischungen . . . . .	13
1. Chemische Wirkungen des zertretenen Tageslichtes . . . . .	18
2. Chemische Wirkungen des directen Sonnenlichtes . . . . .	24
3. Chemische Wirkungen der einzelnen Bestandtheile des Sonnen- lichtes . . . . .	33
III. Methoden zur Messung der chemischen Intensität des Lichtes mittelst lichtempfindlicher photographischer Papiere . . . . .	39
A. Normalfarben-Photometer . . . . .	39
B. Scalenphotometer . . . . .	101
Bemerkungen zu den Scalenphotometern . . . . .	113
IV. Methoden zur Messung der chemischen Intensität des Lichtes mittelst lichtempfindlicher Flüssigkeiten . . . . .	115
V. Methoden zur Messung der chemischen Intensität des Lichtes mittelst phosphorescirender Substanzen . . . . .	148
VI. Methoden zur Bestimmung der chemischen Intensität des Lichtes mittelst des elektrischen Stromes . . . . .	151
VII. Versuche zur Bestimmung der chemischen Intensität des Lichtes mittelst des Radiometers . . . . .	163
VIII. Versuche zur Messung der chemischen Intensität des Lichtes mittelst optischer Photometer . . . . .	166
Anwendung der photometrischen Methoden zu speciellen Zwecken . . . . .	167
I. In der photographischen Praxis . . . . .	167
A. Im Copirprocess . . . . .	167
B. Zur Bestimmung der Expositionszeit . . . . .	168
C. Zur Bestimmung der Lichtkraft der Linsen . . . . .	168
D. Zur Messung der relativen Empfindlichkeit photographischer Präparate . . . . .	169
II. Zu meteorologischen Beobachtungen . . . . .	185
Nachtrag . . . . .	196
Normallichtquellen . . . . .	196
Scalenphotometer . . . . .	197

---



Vom Verlage der Photographischen Correspondenz, Wien, (III., Hauptstrasse 9) und **durch alle Buchhandlungen** sind zu beziehen:

**Eder, Dr. J. M., Reactionen der Chromsäure und der Chromate auf Gelatine, Gummi, Zucker und andere Substanzen organ. Ursprungs in ihren Beziehungen zur Chromatphotographie.**

Von der Photographischen Gesellschaft in Wien mit dem Preise von 140 Dukaten gekrönt. gr. 8. (VIII u. 96 S.) 1878. broch. 4 Mk. = 2 fl. 40 kr. ö. W.

Diese eingehende Studie, auf einem, für die Herstellung permanenter Copien und insbesondere für die Anwendung der Photographie in den anderen graphischen Künsten hochwichtigen Gebiete gehört zu den schätzbaren Bereicherungen der photographischen Literatur, indem es dem Autor gelungen ist, die Praxis von dem empirischen Formelwesen zu emancipiren und ihr auf wissenschaftlicher Grundlage einen sicheren Leitfaden zu geben. Das Werk ist ein wichtiges Hilfsbuch für Firmen, welche sich mit Pigmentdruck, Photoolithographie, Lichtdruck, Emailphotographie und mit verwandten Fächern beschäftigen, ferner für Leim- und Gelatinefabriken.

**Eder, Dr. J. M. Chemische Wirkungen des farbigen Lichtes und die Photographie in natürlichen Farben.** gr. 8. (68 Seit.)

1879. Eleg. geh. 1 Mk. 80 Pf. = 1 fl. 8 kr. ö. W.

Diese kritische, durch zahlreiche Beobachtungen des Autors ergänzte Zusammenstellung der auf dem Gebiete der Photochemie gewonnenen Resultate, ist sowohl für den Forscher auf wissenschaftlichem Gebiete, als für den praktischen Photographen von grösstem Interesse.

**Eder, Dr. J. M. Der neue Eisenoxalat-Entwickler und dessen Vergleichung mit dem alkalischen Pyrogallus-Entwickler.**

(Separatabdr. a. d. Photogr. Corresp.) gr. 8. (16 Seit.) 1880. Eleg. geh. 60 Pf. = 36 Pf.

Für diese in photographischen Kreisen sehr beifällig aufgenommene Arbeit des emsigen Forschers wurden demselben von hervorragenden Vereinen und Fachmännern die schmeichelhaftesten Anerkennungs- und Dankschreiben zugemittelt. Durch diese Abhandlung wurde erst eine von Carey Lea vor Jahren vorgeschlagene Entwicklungsmethode der Praxis zugänglich gemacht und ihr hoher Werth nachgewiesen, sowie die Photographie mit Bromsilber-Gelatine wesentlich gefördert.

**Eder, Dr. J. M. Theorie und Praxis der Photographie mit Bromsilber-Gelatine.** Zweite gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage. gr. 8. (Seit. X u. 254 mit 58 Holzschn.). 1883 5 Mk. = 3 fl.

Dieses Werk, das erste in der deutschen Literatur über einen in unseren Tagen besonders wichtigen Zweig der Photographie, behandelt in erschöpfender Weise das chemische Verhalten des Bromsilbers für sich und in Berührung mit anderen Substanzen, besonders mit Gelatine, ferner ausführlich die Praxis der Photographie mit Gelatine-Emulsion. — Nachdem die erste Auflage in **zehn Monaten** gänzlich vergriffen war, ist die zweite wesentlich vermehrte und gänzlich umgearbeitete, mit zahlreichen Holzschnitten illustrierte Auflage im September 1882 erschienen.

**Eder, & Pizzighelli, Photographie mit Chlorsilber-Emulsion und chemischer Entwicklung,** gr. 8. (42 Seit.) 1881. 1 Mk. 80 Pf. = 1 fl. 8 kr. ö. W.

Die Autoren veröffentlichen in diesem Werke, in uneigennützigster Weise auf Patentschutz und lucrative Verwerthung verzichtend, ein neues Verfahren, dessen Resultate durch die erzielbaren Färbungen, durch Raschheit und Präcision die volle Aufmerksamkeit der bedeutendsten Fachmänner auf sich gelenkt haben. Durch das Werk werden der photographischen Praxis neue Bahnen erschlossen und ist selbes sowohl jedem Photographen und Freunde der Photographie, als auch insbesondere solchen Firmen zu empfehlen, die sich mit der Herstellung von Diapositiven befassen.





Steindruck in Halbton von Em. Mariot.

Methode II. vide Jahresbericht über die Arbeiten des k.k. milit. geogr. Institutes zu Wien 1883.